UNIVERSITE DE STRASBOURG — FACULTE DES SCIENCES

Série U
N° d'ordre : 136

THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

PAR

RICHARD LILLE
INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. S.
LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

I^re^ THÈSE : Étude de l'influence du point de Curie sur l'activité chimique des oxydes ferromagnétiques.

II^e^ THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 5 Février 1943 devant la Commission d'examen

MM. G. FOEX, *président* ;
A. KIRRMANN, *examinateur* ;
H. FORESTIER, *examinateur*.

IMP. GÉNÉRALE
Jean de Bussac
2, Cours Sablon, 2
Clermont-Ferrand

1943

UNIVERSITE DE STRASBOURG — FACULTE DES SCIENCES

Série U
No d'ordre : 136

THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

PAR

RICHARD LILLE
INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. S.
LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

Ire THÈSE : Étude de l'influence du point de Curie sur l'activité chimique des oxydes ferromagnétiques.

IIe THÈSE : Propositions données par la Faculté.

1-5 JANV. 1943

Soutenues le ..... Février 1943 devant la Commission d'examen

MM. G. FOEX, *président* ;
A. KIRRMANN, *examinateur* ;
H. FORESTIER, *examinateur*.

IMP. GÉNÉRALE
Jean de Bussac
2, Cours Sablon, 2
Clermont - Ferrand

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen . . . . . : A. DANJON, professeur d'Astronomie.

Doyen honoraire . . : E. BATAILLON.

Professeurs honoraires : E. CHATTON — E. ESCLANGON — M. FRECHET — H. GAULT — M. GIGNOUX — L. HACKSPILL — C. HOUARD — E. de MARGERIE — G. RIBAUD — R. THIRY — E. TOPSENT — G. VALIRON — H. VILLAT.

Professeurs :

H. OLLIVIER. . . .	Physique générale.
E. TERROINE. . . .	Physiologie générale.
J. de LAPPARENT. . .	Minéralogie et Pétrographie.
G. DUBOIS.	Géologie et Paléontologie.
P. de BEAUCHAMP. .	Zoologie et Anatomie comparée.
L. BOUNOURE. . . .	Biologie générale.
R. ROMANN.	Chimie générale et Chimie physique.
G. FOEX.	Physique expérimentale.
A. KIRRMANN. . . .	Chimie organique.
H. WEISS.	Physico-chimie des hydrocarbures.
L. NEEL.	Physique générale.
G. HUGEL.	Chimie du pétrole.
R. HOCART.	Minéralogie.
A. ROUSSEL.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions.
R. BONNET.	Physique et Chimie biologiques.
A. CHRETIEN. . . .	Chimie minérale.
J. MARESQUELLE. .	Botanique.
H. FORESTIER. . .	Chimie.
N.	Botanique.
N.	Mécanique rationnelle.
N.	Chimie générale.
N.	Analyse supérieure.
N.	Physique du Globe.
N.	Mathématiques générales.

Maîtres de conférences :

J. ROTHE.	Physique du Globe.
Ch. SADRON.	Physique générale.
Ph. L'HERITIER. . .	Zoologie.
J. YVON.	Physique mathématique.
L. CAGNIARD. . . .	Physique du Globe.
A. HEE.	Botanique.
E. WOLFF.	Biologie générale.
Ch. EHRESMANN. . .	Mathématiques.
Cl. CHABAUTY. . . .	Mathématiques générales.
N.	Chimie appliquée.

Secrétaire :

E. MARANDON.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

Exemple cher et vénéré.

A MA MÈRE

Témoignage de très vive affection.

A MA FEMME

en signe de fidèle attachement

A MES MAITRES

MONSIEUR G. FOEX

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE STRASBOURG

MONSIEUR H. FORESTIER

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE STRASBOURG

INTRODUCTION

La transformation magnétique des corps ferromagnétiques au point de Curie modifie certaines de leurs propriétés physiques telles que la résistance électrique, la chaleur spécifique, le coefficient de dilatation, et d'autres encore ; quant aux constantes réticulaires, elles ne varient pas.

Cette transformation met le point final à une évolution progressive, suscitée par l'antagonisme entre l'agitation thermique et les actions mutuelles qui, dans les corps ferromagnétiques, s'efforcent à maintenir l'orientation parallèle des spins électroniques, orientation rigoureuse et totale aux très basses températures seulement. Par l'effet de l'agitation thermique, un nombre grandissant de spins s'oriente au hasard ; l'action d'orientation exercée par ces spins devient nulle. Cette perte porte également atteinte à la cohésion de l'ensemble des spins qui conservent leur orientation parallèle ; leur opposition à l'agitation thermique se trouve être affaiblie d'autant.

Par conséquent, à température croissante, à mesure qu'augmente l'agitation thermique et que diminue l'aimantation spontanée — qui procède des actions mutuelles —, l'évolution s'accélère pour atteindre une allure très rapide aux approches du pojnt de Curie et aboutir à la perte du ferromagnétisme. Ce bouleversement dont une discontinuité de la chaleur spécifique accuse les répercussions sur l'énergie interne des corps ferromagnétiques ne manquera pas d'affecter l'état énergétique de la surface de ces corps. La catalyse hétérogène est localisée au niveau de la surface du corps solide catalyseur : en prouvant l'existence d'une action du point de Curie sur le pouvoir catalytique des corps ferromagnétiques, on légitimerait une conjecture des plus plausibles.

Nous nous sommes donc proposé de rechercher expérimentalement l'influence du point du Curie sur l'activité catalytique

des ferrites et de la magnétite en mettant en œuvre, au contact de ces oxydes, d'une part la réduction de l'anhydride carbonique par l'hydrogène, d'autre part le dédoublement catalytique de l'acide acétique.

Une particularité de l'action catalytique du ferrite de cuivre sur le dédoublement de l'acide acétique nous a suggéré l'idée de rechercher l'influence de la perte du ferromagnétisme sur les réactions chimiques mettant en jeu des oxydes ferromagnétiques. En vue de réaliser cette idée nous avons suivi, à l'aide d'une méthode de mesure magnétique, les variations de la vitesse de formation des ferrites, réaction entre solides, et la vitesse d'oxydation de la magnétite, réaction entre solide et gaz. Pour interpréter ces phénomènes nouveaux nous avons relié, en attendant des développements ultérieurs (1), la discontinuité de la vitesse de réaction au point de Curie à l'anomalie de dilatation en ce point.

Nous exprimons toute notre reconnaissance à Monsieur H. Forestier, Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg, d'avoir bien voulu guider nos premiers pas dans une voie souvent difficile, sans nous ménager ses conseils et son appui. Nous sommes heureux de l'occasion qui nous est offerte d'assurer Monsieur G. Foëx, Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg, de notre respectueux dévouement. Qu'il veuille bien accepter l'expression de notre profonde reconnaissance pour l'attention bienveillante qu'il n'a cessé d'accorder à ce travail et pour l'accueil aimable que nous avons toujours trouvé auprès de lui. Nous prions Monsieur A. Kirrmann, Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg, de croire à nos sentiments de très sincère reconnaissance pour l'encourageante compréhension qu'il nous a si souvent témoignée. Il nous est particulièrement agréable de pouvoir exprimer à Monsieur Edmond Bauer nos très vifs et respectueux remerciements pour ses conseils judicieux et l'intérêt qu'il a bien voulu accorder à nos recherches.

Qu'il nous soit permis d'adresser l'expression de notre vive et sincère gratitude à Monsieur le Professeur A. Dupront, directeur de l'Institut Français des Hautes Etudes en Roumanie, pour sa sollicitude à notre égard et ses marques d'encouragement qui nous ont été d'un précieux réconfort.

(1) Communication à la Société Française de Physique, section de Clermont-Strasbourg, séance du 15 Décembre 1942.

Ire PARTIE

CONSIDERATIONS GENERALES SUR LA CATALYSE

C'est Berzelius qui, vers 1835, a donné aux phénomènes catalytiques leur nom. Il les considérait comme l'effet d'une force mystérieuse ayant la faculté de faire varier la polarité des atomes, facteur important de l'affinité de ces derniers. Mais antérieurement à lui, Clément et Desormes (1), dans leurs études sur la fabrication de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb, avaient nettement mis en lumière la conservation d'une faible quantité de matière qui provoquait la transformation d'une masse beaucoup plus importante de corps de nature chimique différente de la sienne : c'est bien là l'un des aspects fondamentaux de la catalyse.

Dans le même mémoire, on trouve l'ébauche de la théorie des composés intermédiaires qui, si l'on tient compte des modifications inévitables, a gardé sa valeur jusqu'à nos jours (2). D'après cette théorie, adoptée par Berthelot (3) et défendue par Sabatier (4), le mécanisme de la catalyse consisterait en la formation d'une combinaison intermédiaire instable de l'un des éléments de la réaction avec le corps catalyseur, qui est ensuite entièrement régénéré par la destruction du composé intermédiaire avec formation concomitante de la combinaison utile. Dans quelques cas on a réussi à isoler ces composés intermédiaires qui doivent nécessairement être fugaces pour que la réaction globale catalysée puisse atteindre une vitesse appréciable.

Cette théorie s'applique avec bonheur à beaucoup de réactions catalytiques qui se produisent en milieu homogène, telles que

les nombreuses catalyses par les ions hydrogène, la préparation de l'éther sulfurique, ou dans des systèmes hétérogènes, comme par exemple la synthèse de l'ammoniaque au contact du fer (5), la préparation de l'acétone par la méthode de Squibb, etc.

A cette conception s'oppose la théorie physique (Ostwald, Fink et Bodenstein) (6), destinée essentiellement à expliquer les catalyses hétérogènes où le rôle joué par la surface du catalyseur est primordial. Cette théorie est basée sur la formation d'une couche adsorbée à la surface des catalyseurs poreux, couche épaisse de plusieurs molécules, dans laquelle la réaction catalysée ne se produirait que grâce à la diffusion ; voir au sujet de la diffusion dans les couches adsorbées Volmer et Adhikari (7).

Depuis 1920 environ, la discordance entre les deux théories s'est trouvée notablement atténuée à la suite des résultats acquis dans l'étude de l'adsorption (Langmuir, école de Princeton).

La théorie actuelle du mécanisme de la catalyse admet un phénomène d'adsorption suivi de la formation d'une liaison temporaire entre le catalyseur et le corps adsorbé, formation qui obéit aux lois régissant les transformations chimiques.

Il convient de retenir d'autre part la théorie des centres actifs, due à H. S. Taylor (8). Cette théorie repose sur la constatation expérimentale de la détérioration de catalyseurs particulièrement actifs par simple élévation de température et de l' « empoisonnement » d'une grande surface catalysante par une quantité étonnamment faible de matière. Selon cette théorie, il existerait dans une surface catalysante des points privilégiés en ce qui concerne l'activité catalytique : certains atomes, moins « entourés » que d'autres par les atomes voisins et doués de ce fait d'une grande énergie superficielle, constituent ce qu'on appelle les centres actifs. Etant non saturés par rapport aux atomes enfermés dans le réseau, les atomes des centres actifs sont à même de retenir par leurs liaisons libres les molécules devant réagir, et de faciliter ainsi la réaction chimique.

Cette théorie plausible et féconde a été à l'origine de toute une floraison d'hypothèses essayant de localiser les centres actifs aux arêtes des cristaux (9) ou bien aux défauts de l'édifice cristallin (10). Maintes recherches expérimentales ont été suscitées par l'idée, séduisante a priori, de l'importance de l'arran-

gement des atomes et de leurs distances respectives dans le réseau du catalyseur (11). On s'est même évertué à soutenir l'importance des analogies de structure entre le catalyseur et les substances réagissantes (12).

Ces efforts tendant à élucider les règles auxquelles obéit l'efficacité d'un catalyseur ont été secondés par des travaux sur l'aspect énergétique de la catalyse (13). Arrhénius supposait que, d'une manière générale, la réaction chimique ne se produisait que grâce à l'existence de molécules activées, c'est-à-dire moyennant l'acquisition, par ces molécules, d'une énergie d'activation. Si une réaction infiniment lente dans les conditions ordinaires se produit avec une vitesse appréciable en présence d'un catalyseur, il faut que celui-ci ait fourni, d'une façon transitoire, l'énergie exigée pour l'activation des molécules susceptibles d'entrer en réaction. D'après Sato (14), on devrait chercher l'origine de l'énergie fournie au gaz activé par la surface métallique dans le passage, d'une orbite à l'autre, des électrons appartenant à des atomes de la couche superficielle du métal catalyseur. En ayant recours à la mécanique quantique, Born et Weisskopf (15) ont tenté d'expliquer le rôle du catalyseur par « l'effet tunnel ». Une paroi adsorbante, en retenant les molécules prêtes à réagir, permettrait à la probabilité quantique d'atteindre sa valeur maximum. S'il est vrai que l'énergie apportée par le catalyseur solide est d'origine électronique, il résulte d'une théorie due à Forrer (16) — qui postule pour certains électrons superficiels de l'atome une mobilité accrue lors de la perte du ferromagnétisme au point de Curie — que la mobilité particulière de certains électrons au point de Curie devrait affecter le pouvoir catalytique des corps ferromagnétiques.

Une première indication dans ce sens nous a été apportée par Hedvall, Hedin et Persson (17), qui ont trouvé que la transformation magnétique du nickel à 360° entraînait une variation de la vitesse de la réaction $N^2O = N^2 + 1/2\ O^2$, catalysée par ce métal. Toutefois, les bases théoriques de ce travail ont été contestées par Fischbeck et Salzer (18). En utilisant le nickel, comme Hedvall et ses collaborateurs (17), (19), ainsi que des alliages de nickel et de cuivre et en leur faisant catalyser l'hydrogénation du gaz carbonique, ces auteurs ne sont pas parvenus à retrouver une anomalie ou une discontinuité nette aux points de Curie des métaux catalyseurs. Il ne faut pas perdre de vue, néanmoins, qu'un résultat négatif ne saurait

être absolument probant. En outre Hedvall, dans sa réplique ([20]), insiste sur les précautions expérimentales indispensables que Fischbeck et Salzer auraient négligées (détermination directe du point de Curie des alliages mis en œuvre, grosseur des grains du catalyseur, etc.), et signale le résultat positif qu'il obtient au point de Curie de l'alliage Ni-Cu à 20 atomes % de suivre, catalyseur de la réaction $2\ CO = CO^2 + C$.

Il n'en reste pas moins vrai que, au moment où nous avons entrepris notre travail, le doute conduisait à reprendre et à étendre cette étude en utilisant des catalyseurs plus variés et, en particulier, non métalliques, tels que les oxydes ferromagnétiques. A cet effet, nous avons réalisé la réduction de l'anhydride carbonique par l'hydrogène et le dédoublement de l'acide acétique au contact de la magnétite et de quelques ferrites.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Désormes et Clément. — *Ann. Chim.* (I), **59**, (1806), p. 329.

(2) Sabatier. — *Bull. Soc. Chim.* (5), **6**, (1939), p. 1263.

(3) Berthelot. — *Ann. Chim. Phys.*, **5**, (1880), p. 21.

(4) Sabatier. — La catalyse en chimie organique, 1920, p. 49 et sq., et p. 66.

(5) Frankenburger. — *Z. Elektrochem.*, **39**, (1933), p. 45.

(6) Fink et Bodenstein. — *Z. physikal. Chem.* **60**, (1907), p. 1.

(7) Volmer et Adhikari. — *Ibid.*, **119**, (1926), p. 46.

(8) H. S. Taylor. — *Proc. Roy. Soc.* (A) **108**, (1925), p. 105.

(9) Schwab et Pietsch. — *Z. physikal. Chem.*, **B 11**, (1930), p. 385.

(10) Smekal. — *Z. Elektrochem.*, **35**, (1929) p. 567.

(11) Eckell. — *Z. Elektrochem.*, **39**, (1933), pp. 423, 433 et 855 ; Long, Frazer et Ott. — *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, (1934), p. 1101.

(12) Schenk. — *Z. angew. Chem.*, **49**, (1936), p. 649.

(13) Balandin. — *Z. physikal. Chem.*, **B 2**, (1928), p. 289. — Voir à ce sujet également H.-S. Taylor. — *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, (1938), p. 62.

(14) Sato. — *Sci. Rep. Toh. Imp. Univ.*, **25**, (1937), p. 829.

(15) Born et Weisskopf. — *Z. physikal. Chem.*, **B 12**, (1931), p. 206.

(16) Forrer. — *J. de Phys.*, **4**, (1933), pp. 109, 186, 427 et 501.

(17) Hedvall, Hedin et Persson. — *Z. physikal. Chem.*, **B 27**, (1934), p. 196.

(18) Fischbeck et Salzer. — *Z. Elektrochem.*, **41**, (1935), p. 158.

(19) Hedvall et Sandford. — *Z. physikal. Chem.* **B 29**, (1935), p. 455.

(20) Hedvall. — *Z. Elektrochem.*, **41**, (1935), p. 445.

CHAPITRE Ier

CATALYSE DE LA REDUCTION DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE PAR LES FERRITES

La première des réactions catalysées par les ferrites a été la réduction de l'anhydride carbonique par l'hydrogène :

$$CO^2 + H^2 = CO + H^2O$$

L'équilibre de cette réaction se déplace vers l'oxyde de carbone et l'eau à mesure que monte la température (1). On évite ainsi les perturbations provenant de l'approche de l'équilibre, perturbations qui ont gêné Fischbeck et Salzer (*loc. cit.*) dans leurs expériences sur la formation de méthane et d'eau à partir de l'anhydride carbonique et de l'hydrogène.

Lorsque la température augmente, le déplacement de l'équilibre favorise non pas la formation de méthane et d'eau, mais la réaction inverse. Aux basses températures, loin de l'équilibre, la vitesse de la formation d'eau augmente avec la température, conformément aux lois de la cinétique chimique ; aux températures supérieures, le rendement en eau, suivant la courbe d'équilibre, diminue lorsque la température augmente. En conséquence, la courbe de rendement en fonction de la température qu'obtiennent Fischbeck et Salzer monte d'abord ; sa pente diminue continuellement ensuite, et ce

(1) Emmett et Shultz. — *J. Am. Chem. Soc.* **52**, (1930), p. 1782.

dans le domaine de température où se situent les points de Curie de quelques-uns des catalyseurs utilisés.

Une discontinuité peu prononcée de l'activité catalytique au point de Curie pourrait fort bien être masquée par cette courbure.

Mode opératoire. — L'anhydride carbonique fournie par un appareil de Kipp traversait d'abord un laveur contenant une solution de bicarbonate de sodium destinée à retenir les particules d'acide chlorhydrique entraînées, puis barbotait dans de l'acide sulfurique. L'hydrogène fourni par une bombe était lavé au permanganate de potassium et desséché par barbotage dans un laveur rempli d'acide sulfurique. Le débit de chacun de ces gaz était réglé par des robinets et mesuré à l'aide d'un débitmètre étalonné. Les gaz purifiés et secs étaient mélangés dans la proportion de 45 molécules d'hydrogène pour 55 molécules d'anhydride carbonique ; le débit total était de 1.000 cm^3 par heure.

Du débit et des dimensions du tube à réaction dépend la durée de séjour des gaz à la température d'expérience. Si cette durée dépasse franchement le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre dans le domaine de température qui comprend le point de Curie du catalyseur, il est évident qu'on ne saurait observer une discontinuité de l'activité catalytique en ce point. On mesure alors des compositions d'équilibre qui sont indépendantes de la nature du catalyseur. Le catalyseur ne peut pas modifier l'équilibre à l'établissement duquel tend la réaction que lui-même se borne à accélérer. Il importe donc de choisir soigneusement les dimensions du tube à réactions et le débit des gaz afin de pouvoir mesurer la vitesse avec laquelle le système réactionnel tend vers l'équilibre, vitesse qui devrait varier d'une manière discontinue au point de Curie du catalyseur.

Pour une longueur chauffée du tube à réaction et un diamètre intérieur donnés (ce dernier peut être assez réduit), le débit ne doit pas descendre au-dessous d'une certaine limite, sujette à varier avec la température.

Le mélange gazeux était soumis à un échauffement préalable en parcourant une certaine longueur du tube à catalyse avant d'arriver sur le catalyseur qui était réparti en poudre fine dans la zone de température uniforme du tube. L'eau formée au cours de la réaction était recueillie dans des tubes à ponce sulfurique et pesée. La durée d'une expérience étant toujours la même pour un ferrite donné, les variations de poids en fonction de la température permettent de tracer une courbe dont les changements d'allure doivent indiquer les variations du pouvoir catalytique de l'oxyde. La durée d'une

expérience était, sauf indications contraires, de douze minutes.

Avant d'entreprendre l'étude de la catalyse par les ferrites, nous avons vérifié que la vitesse de réduction de l'anhydride carbonique ne variait pas d'une manière discontinue entre 350° et 650°. Le catalyseur utilisé à cet effet devait être un oxyde qui ne subît aucune transformation dans cet intervalle de température. Le sesquioxyde de chrome Cr^2O^3 recuit à 700° répond à cette condition. Les courbes obtenues avec cet oxyde sont continues et dépourvues de tout point singulier dans la région des températures qui nous intéresse.

Les expériences de réduction de l'anhydride carbonique ont été effectuées sur les oxydes suivants : Fe^2O^3NiO, Fe^2O^3SrO, Fe^2O^3BaO et Fe^3O^4. Les différentes figures qui s'y rapportent représentent, en abscisse les quantités d'eau recueillies (une division représentant 10 mg d'eau), en ordonnées les températures.

Ces expériences ont été répétées un grand nombre de fois ; on pouvait amoindrir de cette manière un inconvénient inhérent à la catalyse hétérogène en général et qui s'attache particulièrement à l'emploi comme catalyseurs d'oxydes aussi altérables que les ferrites. En effet, des catalyseurs de ce genre subissent en service une évolution, rapide au début, qui fait que les résultats obtenus ne sont pas strictement reproductibles. Il est alors intéressant de souligner que, de par leur nature, ces recherches dont l'objet est d'établir l'existence d'une discontinuité de l'activité catalytique au point de Curie peuvent se contenter d'une méthode accumulant des données expérimentales qui, sans être rigoureusement reproductibles, mettent à chaque fois clairement en relief le trait essentiel : la discontinuité au point de Curie.

Fe^2O^3NiO. Le point de Curie du ferrite de nickel est à 590°, et les courbes indiquent, en effet, une anomalie positive au voisinage de cette température (voir fig. 1, courbe *a*). Il faut remarquer qu'un régime stable ne s'établit qu'à partir de la deuxième série d'expériences : les rendements sont très irréguliers au début. Lorsqu'on continue les expériences en employant la même substance, le ferrite est transformé, peu à peu, en magnétite, le milieu gazeux étant suffisamment réducteur pour que cette réaction ait lieu. Les courbes obtenues avec des catalyseurs vieillis montrent à 570° (point de Curie de Fe^3O^4),

une nouvelle anomalie. La variation de l'importance relative des discontinuités qui correspondent, l'une au ferrite de nickel, l'autre à la magnétite, reflète la marche progressive de la réduction du premier en Fe^3O^4 (fig. 1, courbes *b* et *c*).

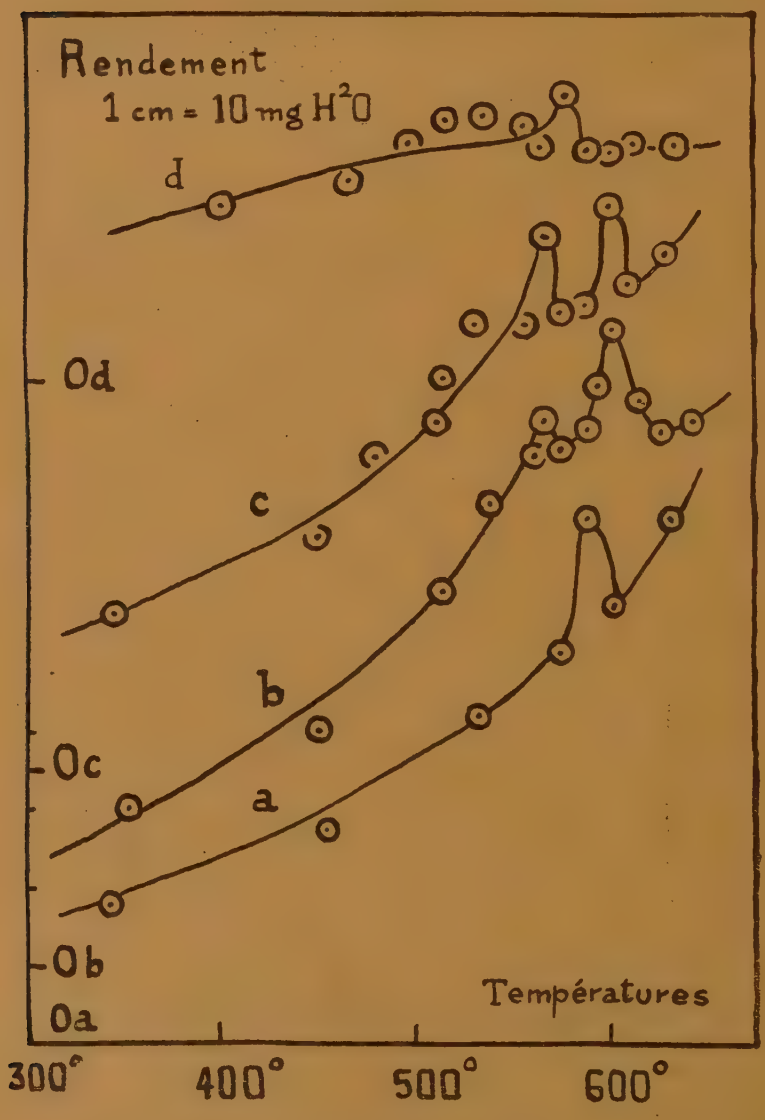
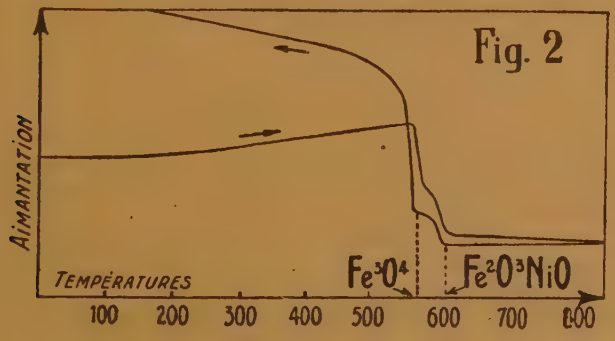


Fig. 1. — Ferrite de nickel

En dirigeant pendant 2 heures à 615° un courant d'anhydride carbonique sur un ferrite de nickel déjà vieilli, on arrive à transformer intégralement le sesquioxyde de fer en magnétite, l'oxyde de nickel restant libre. La même substance primitivement constituée par du ferrite de nickel a servi, après réduction complète, comme catalyseur de la réduction de l'anhydride carbonique par l'hydrogène, avec un rendement très bas. Les courbes de catalyse relatives à cette substance ne font plus apparaître qu'une seule anomalie, au point de Curie de la magnétite (fig. 1, courbe *d*).

Il y a donc lieu de distinguer trois étapes dans l'évolution du ferrite telle qu'on l'a exposée précédemment. Au début le catalyseur est constitué uniquement par du ferrite de nickel : il lui correspond une anomalie, vers 590° ; ensuite, il y a formation de magnétite et apparition d'une deuxième anomalie, vers 570° ; et enfin, après disparition complète du ferrite, les courbes ne présentent plus que la seule anomalie de 570°, point de Curie de la magnétite (fig. 1, courbes *a*, *b*, *c* et *d*). Afin de vérifier que la suite des températures auxquelles on observe les anomalies correspondait bien à l'évolution des oxydes ferromagnétiques sous l'influence du milieu réducteur, nous avons soumis les différents catalyseurs à l'analyse thermomagnétique. Celle-ci a pleinement confirmé cette relation. C'est ainsi que la courbe d'analyse thermomagnétique du catalyseur sorti du tube à catalyse après les expériences représentées par les courbes *a*, *b* et *c* de la fig. 1 met en évidence deux anomalies, l'une vers 570°, l'autre vers 595°. Cette courbe



que nous reproduisons (fig. 2) révèle donc effectivement, par

leurs points de Curie, la coexistence du ferrite de nickel et de la magnétite dans le catalyseur vieilli.

Fe^2O^3SrO. La courbe *b* de la fig. 3 représente la variation de l'activité catalytique du ferrite de strontium en fonction de la température. Le point de Curie de ce ferrite, situé à 480°, est mis en évidence par un maximum de rendement.

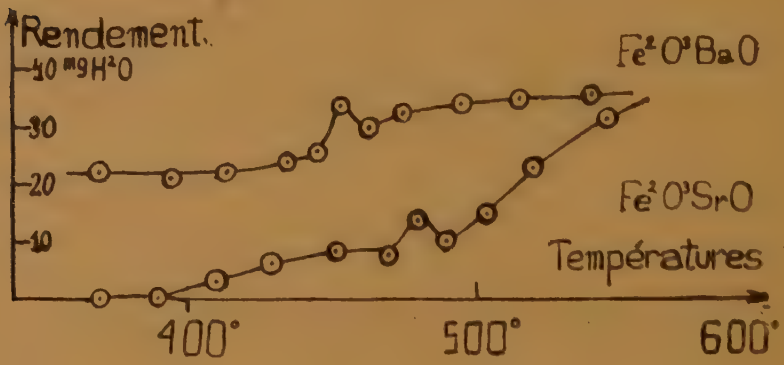


Fig. 3.

Fe^2O^3BaO. Le point de Curie du ferrite de baryum se situe à une température peu élevée (455°), à laquelle la réduction de l'anhydride carbonique est déjà assez lente. Nous avons mis en œuvre un gr. de catalyseur ; la durée de chaque essai était de 15 minutes. La courbe *a* de la fig. 3, relative au ferrite de baryum, montre une anomalie positive au point de Curie ; cette courbe a été obtenue avec un catalyseur fonctionnant à son régime optimum qui ne s'établit qu'à la suite d'une période initiale caractérisée par des rendements irréguliers et — dans le cas du ferrite de baryum — plutôt faibles.

Le catalyseur se fatigue assez vite, mais on réussit à lui rendre, au moins en partie, son activité en lui faisant subir l'action de l'air à une température élevée. Le rendement du catalyseur régénéré est d'autant plus grand que la température à laquelle il a été porté est plus élevée. C'est ainsi que, si on les compare à des températures comprises entre 500° et 550°, les rendements obtenus avec un catalyseur recuit à 600° sont inférieurs de 25% environ à ceux du même catalyseur porté après vieillissement à 640°. Un tel écart (25%) est trop important pour qu'on puisse l'attribuer uniquement à la différence éventuelle entre la quantité de sesquioxyde de fer contenue

dans la poudre réoxydée à 600°, et celle que renferme le même échantillon porté à 640°, à la condition d'admettre qu'une partie de l'eau formée au cours de la réaction provient de l'action du milieu réducteur sur le sesquioxyde de fer nouvellement formé. L'intervalle entre ces deux températures de recuit n'est pas assez étendu pour qu'il y ait une différence très notable entre les quantités de sesquioxyde de fer formées respectivement à 600° et à 640°, eu égard surtout à la durée de séjour à ces températures qui était de 18 heures. On constate aussi que l'anomalie de l'activité catalytique du ferrite de baryum à son point de Curie qui s'estompe à mesure que le catalyseur vieillit, redevient nette après réoxydation ; ce qui ne peut être que la conséquence de la régénération du ferrite par réaction entre le sesquioxyde de fer et l'oxyde de baryum. L'augmentation importante du rendement en fonction de la température de recuit du catalyseur usé serait donc due en premier lieu à l'accroissement, entre 600° et 640°, de la vitesse de réaction entre le sesquioxyde de fer — particulièrement actif, parce que fraîchement formé (1) — et l'oxyde de baryum non réductible dans les conditions où s'opère la réaction entre CO^2 et H^2.

Les ferrites utilisés comme catalyseurs de la réduction de l'anhydride carbonique subissaient tous, sans exception, l'action du milieu réducteur qui les transformait progressivement en magnétite.

Ce fait appelle quelques remarques. On sait que la quantité d'eau recueillie au cours de l'expérience nous servait à mesurer le rendement de la réaction catalysée. La réduction du ferrite, elle aussi, fournit de l'eau ; nous verrons par la suite que la vitesse des réactions où interviennent des oxydes ferromagnétiques change de manière discontinue aux points de Curie de ces derniers. On en déduit facilement que l'effet dû à la variation discontinue de la réactivité chimique peut s'associer à l'effet magnétocatalytique pour susciter l'anomalie que l'on observe au point de Curie.

Il reste à savoir quelles sont les parts respectives de ces deux facteurs. Des expériences sur la réduction de quelques ferrites par l'hydrogène pur ou dilué dans l'azote pouvaient nous renseigner sur cette question. Il se trouve que la réduction des oxydes recuits à haute température, identiques aux catalyseurs que nous avons utilisés, est assez lente et que la vitesse

(1) Hedvall et Ilander. — *Z. anorg. allg. Chemie* **203**, (1932), p. 373.

de cette réduction subit au point de Curie un accroissement qui dans le cas le plus favorable — celui des ferrites de strontium et de plomb où l'anomalie affecte également la forme d'un maximum — dépasse à peine les limites des erreurs d'expérience.

Il est donc légitime d'affirmer que les discontinuités relevées aux points de Curie des catalyseurs sont dues sinon exclusivement, du moins en très grande partie, au seul effet magnétocatalytique.

Fe^3O^4. La transformation magnétique de Fe^3O^4 provenant de la réduction des ferrites provoque l'apparition, à 570°, d'une anomalie que l'on retrouve sur les courbes traduisant les résultats obtenus avec des catalyseurs fatigués. Nous avons ainsi été amenés à étudier l'activité catalytique de la magnétite pure qui peut être considérée comme un ferrite de formule Fe^2O^3FeO.

Nous avons préparé-la magnétite par décomposition de l'oxalate ferreux dans un courant d'anhydride carbonique. La courbe obtenue avec cette magnétite montre bien une anomalie à 570°, point de Curie de Fe^3O^4.

Nous avons dû renoncer à suivre les variations du pouvoir catalytique des ferrites de cuivre et de plomb à leurs températures de transformation magnétique (455° et 435° respectivement). La quantité d'eau formée au cours des expériences effectuées sur ces ferrites entre 400° et 500° est, en effet, trop faible pour autoriser des conclusions fondées sur les résultats ainsi acquis.

Il importait donc de trouver une réaction qui, au contact des ferrites, fournirait des rendements appréciables à partir de 300° environ. A cette exigence répond le dédoublement catalytique de l'acide acétique qui offre en outre l'avantage de comporter à l'origine un seul composé chimique, là où la réduction de l'anhydride carbonique par l'hydrogène en fait intervenir deux.

CHAPITRE II

LE DEDOUBLEMENT CATALYTIQUE DE L'ACIDE ACETIQUE PAR LES FERRITES

Le procédé de préparation des cétones qui consiste à calciner au rouge les sels alcalinoterreux des monoacides organiques est connu depuis fort longtemps. Afin d'abaisser la température de réaction et d'éviter ainsi la formation de produits pyrogénés, on a recours de préférence au dédoublement des acides organiques en présence d'un catalyseur (1). Cette méthode offre l'avantage, mis en lumière par Senderens (2), d'un rendement voisin de la théorie et par suite d'une facile purification de la cétone. Les catalyseurs les plus avantageux seraient, d'après le même auteur, la thorine et la zircone qui permettent la préparation aussi bien des cétones simples que des cétones mixtes.

La catalyse par les oxydes de fer a été étudiée par Mailhe (3). L'oxyde ferreux permettrait d'obtenir de très bons rendements en acétone ; mais, à mesure que croît le poids moléculaire de l'acide organique mis en œuvre, le rendement diminue. Le sesquioxyde de fer possède des propriétés catalytiques analogues. L'auteur remarque d'ailleurs que le sesquioxyde est ramené assez rapidement à l'état d'oxyde ferreux.

(1) H. Jahn. — *Ber.* **13**, (1880), p. 2107 et Squibb. — *J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895), p. 185.
(2) J.-B. Senderens. — *Ann. Chim. Phys.*, 8, **28**, (1913), p. 243.
(3) Mailhe. — *Comptes rendus*, **157**, (1913), p. 219.

Dans le cas du dédoublement catalytique de l'acide acétique, les faits que nous exposons ci-dessous nous inclinent à penser que c'est plutôt la magnétite — et non pas l'oxyde ferreux — qui entre pour une grande part dans la composition du mélange formé par réduction de Fe^2O^3 au cours de la catalyse. La réaction principale de dédoublement de l'acide acétique fournit de l'acétone, de l'acide carbonique et de l'eau :

$$2\ CH^3COOH = CH^3COCH^3 + CO^2 + H^2O$$

Cette production d'acétone implique la formation intermédiaire d'acétates métalliques, que l'on peut apercevoir dans certains cas, et qui à des températures suffisamment élevées se détruisent au fur et à mesure de leur formation, la température de décomposition étant variable suivant la nature de l'oxyde catalyseur. Accessoirement, il y a production d'oxyde de carbone et d'hydrocarbures tant saturés que non saturés (1). Par décomposition thermique l'acide acétique engendre un mélange de méthane et de gaz carbonique :

$$CH^3COOH = CH^4 + CO^2$$

Mode opératoire. — Le débit d'acide acétique à 50 % étant maintenu uniforme par interposition d'un tube à niveau constant, l'acide traversait à l'état de vapeur la première partie du tube à catalyse et se trouvait ensuite au contact du catalyseur finement pulvérisé. Après condensation dans un réfrigérant, le mélange liquide était recueilli dans une fiole conique ; la quantité d'acide acétique *non transformé* était déterminée par la soude normale. La durée d'une expérience était de 12 minutes ; le volume d'acide acétique dilué qui traversait pendant ce temps le tube à catalyse était de 2,8 cm^3.

Avant d'aborder le dédoublement catalytique de l'acide acétique au contact des ferrites, nous en avons essayé au préalable la décomposition thermique. Le tube à catalyse en verre pyrex était maintenu à 495°. Après avoir traversé le tube vide de catalyseur, l'acide acétique n'accusait qu'une bien

(1) L'oxyde de carbone proviendrait de la scission catalytique de l'acide monocarboxylé : RCOOH = CO + ROH. L'alcool formé à côté de l'oxyde de carbone serait à son tour deshydraté en hydrocarbure éthylénique.

faible décomposition. Senderens et Aboulenc (1) qui ont effectué cet essai préliminaire à 460° dans des conditions analogues, ont conclu de l'absence de dégagement gazeux à la non décomposition de l'acide à cette température.

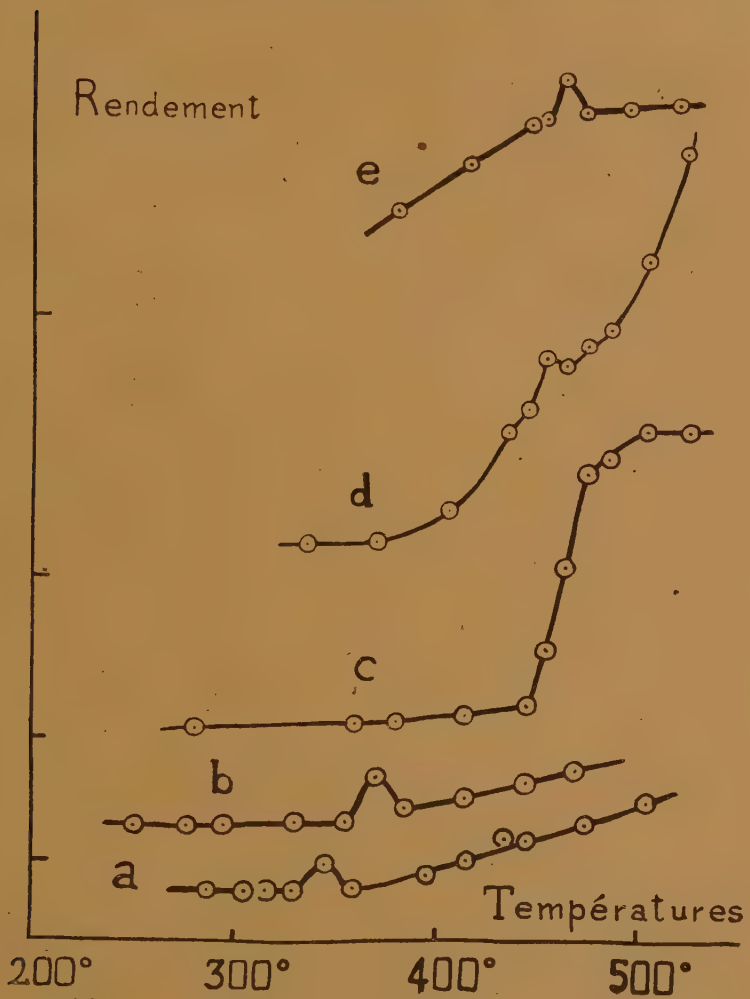


Fig. 4. — Ferrite de magnésium et ferrite de cuivre

Les catalyseurs. Nous avons préparé trois ferrites de magnésium de composition variant entre Fe^2O^3MgO (point de Curie

(1) Senderens et Aboulenc. — *Comptes rendus*, **170** (1920), p. 1064.

315°) et 52,5 Fe^2O^3 47,5 MgO (point de Curie 390°). On sait, en effet (2), que le ferrite équimoléculaire Fe^2O^3MgO peut dissoudre un excès de sesquioxyde de fer. Le point de Curie s'élève par suite de la mise en solution de quantités croissantes de Fe^2O^3 jusqu'à atteindre 400°, point de Curie de la solution solide limite qui est constituée d'environ 53 Fe^2O^3 pour 47 MgO. Le sesquioxyde de fer ajouté en excès par rapport à cette composition reste libre et son point de Curie, situé à 675°, est révélé par l'analyse thermomagnétique.

Les anomalies rencontrées sur les courbes de rendement (courbe *a*, fig. 4 relative au ferrite 50,5 Fe^2O^3 49,5 MgO : point de Curie 350° et courbe *b*, fig. 4 relative au ferrite 51,25 Fe^2O^3 48,75 MgO : point de Curie à 370°) correspondent aux températures des points de Curie déterminées par l'analyse thermomagnétique.

Fe^2O^3CuO. Les essais effectués sur le ferrite de cuivre (point de Curie à 455°) ont mis en évidence une augmentation brusque du pouvoir catalytique du ferrite neuf à la température du point de Curie (fig. 4, courbe *c*). Lorsqu'on reprend les expériences avec le même catalyseur, on retrouve d'abord une courbe à forte pente (courbe *d*, fig. 4) ; mais celle-ci présente une anomalie en forme de maximum, qui s'accentue encore sur la courbe légèrement inclinée (courbe *e*, fig. 4) qu'on obtient ensuite.

Enfin l'amplitude du maximum va en décroissant lorsque le nombre des expériences augmente encore, et en même temps les rendements diminuent dans des proportions considérables. Ces phénomènes coïncident avec le progrès de la réduction de l'oxyde de cuivre en cuivre métallique qui se distingue de la masse sombre du ferrite par sa couleur rouge. On explique avec Senderens (*loc. cit.*) cette baisse du rendement par la substitution du cuivre réduit au bon catalyseur qu'est l'oxyde de cuivre. Le cuivre réduit, difficilement attaqué par les acides forméniques, ne constitue, en effet, qu'un très médiocre catalyseur du dédoublement de ces acides.

Il nous faut rapprocher le cas du *ferrite de plomb* de celui du ferrite de cuivre sans toutefois méconnaître que la variation brusque de l'activité catalytique aux environs du point de Curie s'étend sur un intervalle de température beaucoup plus

(2) H. Forestier. — *Thèse*, Paris 1928.

étroit pour le ferrite de plomb que pour le ferrite de cuivre. En effet, au-delà de l'arrêt du véritable démarrage qui se produit au point de Curie du ferrite de plomb (460°) et prend fin assez tôt, les quantités d'acide transformé augmentent beaucoup plus lentement (fig. 5, courbe *a*).

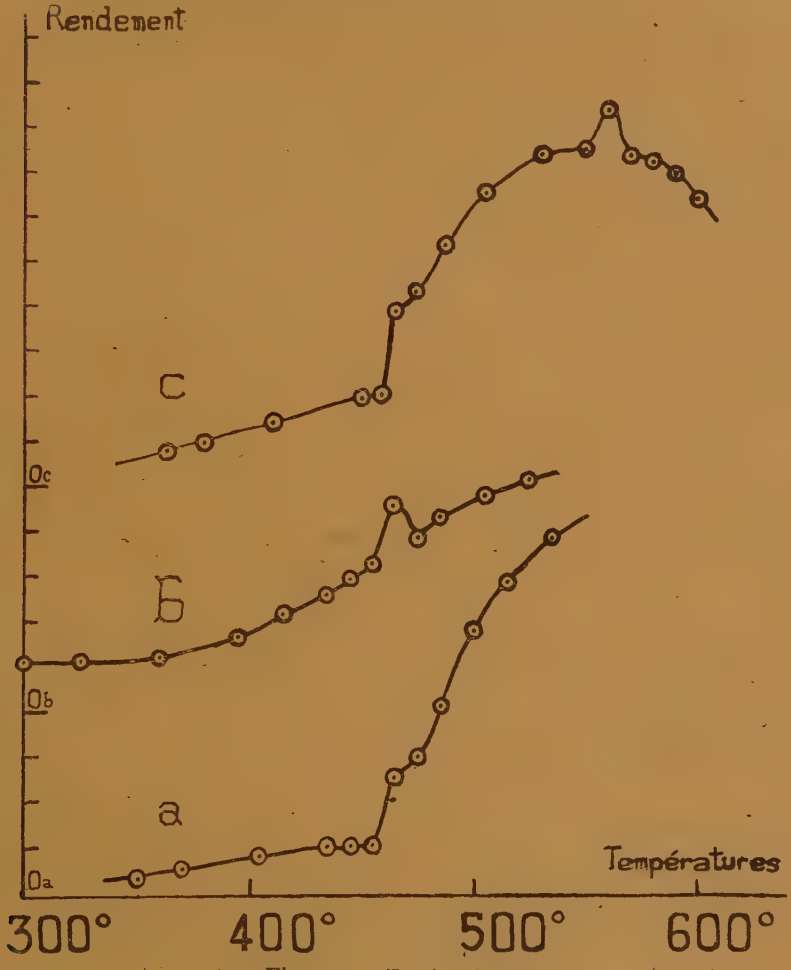


Fig. 5. — Ferrite de plomb

Mais à l'encontre de la succession rapide des changements qu'on observe avec le ferrite de cuivre, la persistance de cet arrêt à la montée est à signaler dans le cas du ferrite de plomb même vieilli. Cette différence est vraisemblablement due à l'altération assez rapide du ferrite de cuivre.

Les expériences suivantes montrent que, une fois dépassé le stade caractérisé par l'existence de cet arrêt, l'évolution de la discontinuité qu'on observe au point de Curie du ferrite de plomb suit un cours analogue à celui qu'on note pour le ferrite de cuivre : elle aboutit à un maximum (courbe *b*, fig. 5) dont l'importance diminue par suite de la transformation progressive du ferrite de plomb en magnétite. La courbe *c* de la fig. 5 montre la coexistence du crochet consécutif au démarrage du point de Curie du ferrite de plomb et du maximum au point de Curie de la magnétite (570°).

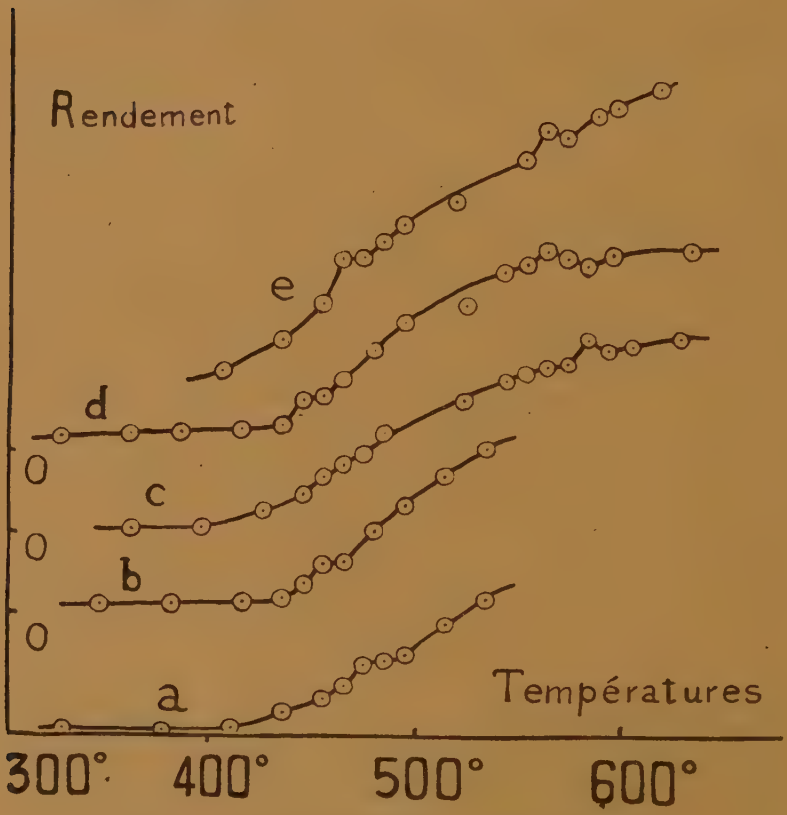


Fig. 6. — Ferrite de strontium et ferrite de baryum

Si les particularités catalytiques manifestées par le ferrite de plomb dans le dédoublement de l'acide acétique ressemblent à beaucoup d'égards à celles du ferrite de cuivre, les *ferrites de baryum et de strontium* méritent d'être classés à part. On

constate en effet que la vitesse de la réaction de dédoublement de l'acide acétique au contact de ces ferrites augmente dès 400°, assez rapidement, mais d'une manière continue (nous rappelons à ce sujet que l'activité catalytique des ferrites de plomb et de cuivre s'accroît brusquement à leurs points de Curie).

Les courbes tracées à l'aide d'expériences effectuées sur les ferrites de baryum (point de Curie : 455°), (courbe *b*, fig. 6) et de strontium (point de Curie : 480°), (courbe *a*, fig. 6), très voisines d'allure, indiquent une anomalie positive au voisinage du point de Curie. Lorsque les expériences sont répétées un certain nombre de fois sur le même échantillon, on voit apparaître un maximum à 570°, point de Curie de la magnétite.

D'une manière générale, la réduction des ferrites en magnétite se trouve accélérée à partir de 525° environ, par suite de l'accroissement du pouvoir réducteur du mélange gazeux consécutif à la décomposition thermique de l'acide acétique.

Il convient de noter à cette place que les expériences sur le dédoublement de l'acide acétique échappent à une objection possible que nous avons discutée dans le précédent chapitre (voir p. 17), étant donné que la quantité d'acide acétique transformée témoigne uniquement du progrès de la catalyse à l'exclusion d'une intervention proprement chimique du ferrite catalyseur. La réduction du ferrite est due à l'action des produits de la décomposition de l'acide acétique, et cette réaction chimique ne pourrait influer sur la marche de la réaction catalysée que si cette dernière était réversible, ce qui n'est pas le cas.

La courbe *d*, fig. 6, offre l'exemple de la présence pour une même série d'expériences de deux anomalies : celle du point de Curie du ferrite de baryum et celle du point de Curie de la magnétite. A la suite de la réduction complète du ferrite de baryum au cours du dédoublement de l'acide acétique, la courbe de rendement (courbe *c* fig. 6), était devenue parfaitement continue et rectiligne aux environs du point de Curie du ferrite ; l'anomalie positive que présente cette courbe correspond à la transformation magnétique de Fe^3O^4 (570°), mise en évidence également par l'analyse thermomagnétique, utilisée comme méthode de contrôle.

La courbe *e*, fig. 6, est relative à un ferrite de strontium partiellement réduit. L'anomalie du ferrite et le maximum à

570° qui témoigne de la présence de magnétite provenant de la réduction du ferrite se trouvent réunis sur la même courbe. L'analyse thermomagnétique montre que ce catalyseur renferme de la magnétite à côté du ferrite de strontium.

Nous relèverons enfin sur les figures 3, 4, 5 et 6 que l'activité catalytique des ferrites, à l'état neuf surtout, augmente beaucoup plus vite avec la température au-dessus du point de Curie qu'en-dessous de ce point. Cette différence de pente entre les deux branches de la courbe de rendement qui se raccordent au point de Curie témoigne de l'importance du changement qu'opère la perte du ferromagnétisme dans les propriétés catalytiques des corps ferromagnétiques (1).

Il résulte clairement de ces expériences qu'une variation discontinue du pouvoir catalytique des oxydes ferromagnétiques se produit au point de Curie. La destruction du ferrite entraîne la disparition de l'anomalie mise en évidence à son point de Curie, tandis que la magnétite engendrée par la réduction du ferrite se manifeste par un maximum à 570°.

Le mécanisme du dédoublement catalytique de l'acide acétique par la formation temporaire d'un acétate métallique est rendu extrêmement vraisemblable par les observations des auteurs qui ont aperçu l'acétate intermédiaire à une certaine température — 230° pour l'acétate de cuivre (Senderens). — L'acétone résultant de la décomposition de l'acétate distillait lorsqu'on élevait la température. Il était par conséquent légitime de relier l'augmentation brusque de la quantité d'acide transformé au point de Curie du ferrite de cuivre (460°) à l'accroissement d'une vitesse de réaction chimique (théorie de Berthelot-Sabatier). Or, *on sait que la vitesse d'une réaction globale est déterminée par la vitesse de la réaction secondaire la plus lente.* Dans la formation de l'acétone au contact du ferrite de cuivre, on ne distingue que deux réactions secondaires, consécutives : l'une est la formation aux dépens de l'oxyde cuivrique attaqué par l'acide acétique de l'acétate de cuivre, et l'autre sa destruction. On ne peut admettre que c'est la décomposition de l'acétate de cuivre qui, entravant par sa

(1) Voir à ce sujet également J.-A. Hedvall. — *Reaktionsfähigkeit fester Stoffe.* Leipzig, 1938, p. 169.

lenteur la réaction de dédoublement au-dessous du point de Curie du ferrite de cuivre et s'accélérant à partir de cette température qui est de 460°, provoque par ce changement de vitesse la discontinuité observée. On sait en effet que la destruction de l'acétate de cuivre est déjà rapide à 300° environ (Senderens, *loc. cit.*). On devra donc relier cette discontinuité à une variation, au point de Curie du ferrite de cuivre, de la vitesse de réaction du ferrite sur l'acide acétique. En d'autres termes : on est obligé d'admettre, dans un cas particulier (auquel s'applique la théorie chimique de la catalyse), que la vitesse d'une réaction chimique faisant intervenir un oxyde ferromagnétique change brusquement lorsque celui-ci perd son ferromagnétisme.

Cette conclusion nous a conduit à rechercher d'une manière générale l'influence de la transformation magnétique au point de Curie sur la vitesse des réactions où entrent des oxydes ferromagnétiques.

Un exemple particulièrement simple d'une telle réaction nous a été donné par la formation des ferrites à partir de Fe^2O^3 et des oxydes d'un métal bivalent, MO :

$$Fe^2O^3 + MO = Fe^2O^3MO$$

QUELQUES CONSIDERATIONS GENERALES SUR LES REACTIONS CHIMIQUES METTANT EN JEU DES CORPS SOLIDES

Les réactions entre solides font l'objet d'une attention suivie depuis une trentaine d'années environ. Auparavant, leur existence était ignorée ou mise en doute pour des raisons d'ordre pratique aussi bien que pour des raisons d'ordre théorique. Il était presque impossible, à l'époque, de suivre la marche d'une réaction évoluant sans perte de poids dans un mélange de constituants solides, très difficiles à séparer les uns des autres par les moyens courants de l'analyse chimique. Par ailleurs, les partisans de la théorie de la dissociation électrolytique se refusaient à envisager des réactions ayant lieu en absence de phase liquide ou de phase fondue, seules susceptibles — croyait-on — de fournir les ions réputés indispensables à toute réaction. Il a fallu attendre les rayons X et la découverte, par ce moyen, de la structure ionique des cristaux inorganiques (Bragg) pour voir disparaître ces préjugés. Favorisées en outre par la mise au point de moyens d'investigation physico-chimiques aptes à déceler les transformations de la matière sans l'altérer, des recherches très intéressantes sur les réactions entre solides virent le jour.

Les réactions entre solides étant paresseuses, la recherche de facteurs susceptibles de les rendre plus vives a été de ce fait fortement stimulée. Ces facteurs ont été passés en revue par Hedvall (1) qui cita, en dehors de l'apport de chaleur, les transformations allotropiques, la déformation des ions, l'addition de corps étrangers, l'action d'un champ électrique extérieur ou d'un rayonnement de longueur d'onde convenable. Hedvall et ses collaborateurs se sont appliqués à exécuter ce programme, tracé dans ses grandes lignes. Hedvall et Heuberger (3) montrèrent que les corps solides entraient en réaction avec une facilité particulière lors de leurs transformations allotropiques et que les températures de début de beaucoup de réactions se trouvaient rabaissées au niveau de la transformation allotropique. Le nitrate d'argent commence à agir sur les oxydes alcalino-terreux à une température exceptionnellement basse, aux environs de la température de son point

de transformation (160°), tandis que la transformation allotropique du sulfate d'argent, à 411°, n'exerce un effet positif que sur l'entrée en réaction de deux oxydes alcalino-terreux seulement, les oxydes de strontium et de calcium dont les températures de début de réaction avec les sulfates sont supérieures à 411°, (450° à 470° pour Sro, 520° et 540° pour Cao) (2)(3)(4).

Le troisième oxyde, l'oxyde de baryum, réagit d'une manière générale dès 340° environ sur plusieurs catégories de sels dont les sulfates, et n'attend donc pas d'y être convié par la transformation allotropique du sulfate d'argent. Hedvall et ses collaborateurs multiplièrent les exemples qui devaient illustrer la réactivité accrue des corps solides en voie de transformation allotropique. Le quartz jouit d'une solide réputation d'inertie chimique. Il est d'autant plus remarquable d'observer que le quartz β se combine au sesquioxyde de fer aux températures où il se transforme en quartz α ou en cristobalite (5). La vitesse de dissolution du soufre dans le permanganate de potassium subit un accroissement net à la température à laquelle le soufre orthorombique se transforme en variété monoclinique (6). Hedvall était convaincu que ces réactions avaient été favorisées par la dislocation du réseau au moment du réarrangement qu'entraîne le passage d'une variété allotropique à l'autre ; voir aussi Fischbeck et Salzer (7).

Les exemples d'activation par désordre réticulaire ne se bornent pas à l'activation par suite de transformation allotropique. En effet, tous les corps solides qui viennent de naître se trouvent dans un état de désordre qui se maintient d'autant plus longtemps que la vitesse de croissance des germes cristallins est plus faible. Ce sont encore Hedvall et ses collaborateurs qui s'ingénièrent à prouver que les phases solides fraîchement formées jouissaient d'une aptitude réactionnelle nettement plus prononcée que les mêmes phases vieillies par cristallisation. Cet effet de « l'état naissant » a été démontré lors de la formation de SnO^2CaO à partir d'un bronze oxydé en présence d'oxyde de calcium (8). Hedvall et Schiller (9) allèrent jusqu'à combiner les deux effets, celui de l'état naissant et celui de la transformation allotropique. Le quartz β qui s'apprête à changer en cristobalite vers 870° environ, réagit rapidement sur l'oxyde Co^3O^4 qui commence à se dissocier à une température un peu plus basse, vers 750°. En quelques minutes, le rendement de la réaction atteint 25%.

Nous ne ferons que mentionner les essais faits par Jander [10] et Fischbeck [11] pour traduire en formules mathématiques les résultats expérimentaux obtenus par les différents auteurs. C'est là un aspect plutôt formel du problème. Le fond en a été abordé par G. von Hevesy [12], dont la théorie repose sur l'agitation thermique et sur le changement de place des ions à l'intérieur du réseau, mouvement que l'on peut assimiler à un phénomène de diffusion. Faute de définition précise et quantitative, l'idée très féconde de Hevesy ne connut pas le même succès qu'une théorie quantitative, basée sur la même conception première, la théorie de « l'ordre défectueux », inaugurée par Frenkel [13], développée dans ses conséquences par C. Wagner, W. Schottky et W. Jost.

C. Wagner et W. Schottky [14] érigent en principe général l'existence, dans le cristal réel, d'ions ayant abandonné la place que leur assigne l'ordre rigoureux de la maille cristalline idéale et de vides lacunaires (trous) remplaçant les ions manquants. Ces éléments de désordre — ou d'ordre défectueux (Fehlordnung) — doivent leur existence à l'agitation thermique. Aux températures suffisamment élevées, leur formation est réversible et obéit à une loi d'équilibre thermodynamique.

Les ions en fausse position et les ions voisins de « trous » font évidemment preuve d'une forte tendance à se mouvoir. Les premiers peuvent se porter d'une position interstitielle à l'autre et même s'approprier l'emplacement régulier d'un autre ion qu'ils renvoient dans l'espace interstitiel. Les ions voisins de « trous » les comblent en créant à leur tour des trous sur leurs points de départ qui vont être occupés par leurs voisins respectifs, et ainsi de suite. Ces migrations peuvent faciliter le passage du courant électrique et servir à égaliser rapidement une différence de concentration chimique.

« L'ordre défectueux » interne régi par une loi d'équilibre thermodynamique est le cas général ; l'ordre défectueux dû à de faibles déviations par rapport à la composition stoechiométrique est très fréquent. Les ions en excès peuvent se répandre dans l'espace interstitiel (type « intraréticulaire ») ou se porter sur les emplacements appartenant aux ions du partenaire. Lorsque les premiers sont trop gros pour se dissoudre dans l'espace réticulaire ou pour supplanter ces derniers, certains de ceux-ci disparaissent en laissant des trous. La soustraction de l'une des sortes d'ions crée l'excès de l'autre sorte.

On sait que l'oxydation de la magnétite conduit en premier lieu à un sesquioxyde de fer cubique et ferromagnétique. Cet oxyde, le γ Fe^2O^3, possède la même structure que la magnétite, mais certaines des positions précédemment occupées par les fers bivalents de la magnétite sont vides ([15]).

Des schémas analogues ont été donnés pour la structure du séléniure de fer ([16]), de la pyrrhotine ([17]) et de l'oxyde ferreux, mais ils ont été contestés par Michel ([18]) et par Bénard ([19]).

Un excès d'élément électronégatif peut susciter un déficit électronique. On sait que certains oxydes et certains halogénures dont les ions métalliques ont une valence inférieure à la valence maximum possible, subissent une augmentation de la conductibilité électrique lorsqu'on les place dans une atmosphère contenant l'élément électronégatif gazeux correspondant, l'oxygène, l'iode. C. Wagner admet que l'ion métallique le $Cu+$ de l'oxyde cuivreux ([20]), par exemple, cède un électron à l'atome d'oxygène qui, venant de l'atmosphère environnante, se fixe sur la surface de l'oxyde. Par la perte d'un électron, le cuivre monovalent devient « bivalent » ; à la place de l'électron manquant apparaît un « trou » qu'un électron se détachant d'un ion voisin resté monovalent peut combler, amorçant ainsi une migration d'électrons de nature à conduire le courant électrique. La conduction électrique est également favorisée par la présence de lacunes dans le réseau partiel des cuivres monovalents. En effet, l'oxygène adsorbé à la surface de l'oxyde, ayant acquis deux électrons par atome, appelle des ions cuivre monovalents auxquels il s'associe pour continuer vers l'extérieur le réseau de l'oxyde.

Il est évident qu'aux températures élevées, l'équilibre étant établi, le nombre de cuivres bivalents dépend de la pression partielle de l'oxygène dans l'atmosphère entourant l'oxyde de cuivre. En appliquant à cet équilibre la loi d'action des masses, Wagner a pu rendre compte quantitativement de l'influence qu'exerce la pression d'oxygène sur la conductibilité de l'oxyde cuivreux. Des résultats en tous points semblables ont été obtenus pour les oxydes de cobalt et de nickel, CoO et NiO, l'oxyde ferreux ([21]) et l'iodure d'argent ([22]).

L'étude de la conductibilité électrique de ces oxydes, halogénures et sulfures ([23]), mène très naturellement à l'investigation des réactions de ternissement ou de corrosion sèche

des metaux. Wagner ([24]) a montré, en effet, que la vitesse de ces reactions depend de la conductibilité électrique des combinaisons solides auxquelles donnent naissance ces réactions. Les métaux exposés à l'attaque d'un élément électronégatif se recouvrent d'une couche de combinaison solide qui, lorsque son volume moléculaire est supérieur au volume moléculaire du métal, empêche une marche trop vive de la réaction en l'obligeant à proceder par diffusion. Cette diffusion trouve un terrain favorable dans la couche de combinaison solide dont la composition varie continuellement sur toute son épaisseur depuis le côté touchant au métal jusqu'à la surface exposée à l'atmosphère gazeuse. D'après Wagner ([25]), il existe à 1.000° sous 30 m/m d'oxygène un déficit de 0.11 % de cuivre à la limite oxyde-oxygène du système Cu Cu^{2}O O^2 ([26]). Dans l'oxyde ferreux recouvrant le fer, la chute de concentration est bien plus grande (5 à 10 %).

Wagner ([27]) a formulé des hypothèses analogues au sujet des réactions entre composés ioniques donnant lieu à la formation de produits d'addition (sels doubles, silicates, spinelles). La formation du spinelle Al^{2}O^{3}MgO à partir de l'alumine et de la magnésie, par exemple, procéderait de la migration des cations aluminium et magnésium, tandis que les gros ions oxygène resteraient en place. En admettant que la réaction a lieu par diffusion à travers la combinaison solide intermédiaire entre les partenaires de la réaction — cette condition est remplie lorsque la couche de combinaison solide est suffisamment épaisse, voir le chapitre suivant — Wagner a calculé la constante R de vitesse de réaction à partir des mêmes données que celles utilisées pour les réactions de corrosion :

$$R = \frac{300}{96500} \frac{N_1 N_2}{N_1 - N_2} K \frac{C_1 - C_2}{C_1} \frac{M_A^I - M_A^{II}}{NE}$$

où N_1 et N_2 sont les nombres de transport des cations qui se déplacent en sens contraire dans la couche de combinaison solide dont la conductibilité électrique est K. C_1 et C_2 sont les concentrations de ces cations en équivalent grs/cm^3. $M_A^I - M_A^{II}$ est la différence de potentiel aux deux côtés de la couche de combinaison solide, N le nombre d'Avogadro et E la charge élémentaire. Des mesures de Koch et Wagner ([28]) portant sur la formation de Ag^{2}HgI^4 à partir de AgI et de HgI^2 ont montré

que la valeur trouvée expérimentalement pour la vitesse de cette transformation et la valeur calculée à l'aide de la théorie de Wagner sont du même ordre de grandeur.

Ce bref aperçu de questions qui sont dans un rapport plus ou moins étroit avec nos résultats (voir les chapitres qui suivent) montre que la réaction à l'état solide suppose comme condition première l'existence, dans le réseau, de perturbations qu'elle entretient et amplifie même, car les formes actives [Fricke (29)] auxquelles elle donne naissance sont dans un état de désordre particulièrement prononcé. Toute transformation, toute action extérieure qui provoque des perturbations dans le réseau d'une substance en accroît donc la réactivité chimique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Hedvall. — *Z. angew. Chem.*, **44**, (1931), p. 718.
(2) Hedvall et Heuberger. — *Z. anorg. Allg. Chem.* **122**, (1922), p. 181.
(3) Hedvall et Heuberger. — *Ibid.*, **135**, (1924), p. 49.
(4) Hedvall et Heuberger. — *Ibid.*, **128**, (1923), p. 1.
(5) Hedvall et Sjoman. — *Z. Elektrochem.*, **37**, (1931), p. 130.
Hedvall, Hedin et Ljungkvist. — *Ibid.*, **40**, (1934), p. 500.
(6) Hedvall, Floberg et Palsson. — *Z. physikal. Chem.*, **169** A, (1934), p. 75.
(7) Fischbeck et Salzer. — *Z. Elektrochem.*, **41**, (1935), p. 158.
(8) Hedvall et Ilander. — *Z. anorg. allog. Chem.*, **203**, (1932), p. 373.
(9) Hedvall et Schiller. — *Ibid.*, **221**, (1934), p. 97.
(10) Jander. — *Ibid.*, **163**, (1927), p. 1.
(11) Fischbeck. — *Z. Elektrochem.*, **39**, (1933), p. 316.
(12) Hevesy. — *Z. physikal. Chem.*, **101**, (1922), p. 337.
(13) Frenkel. — *Z. Phys.*, **35**, (1926), p. 652.
(14) Wagner et Schottky. — *Z. physikal. Chem.* **B. 11**, (1930), p. 163.
(15) Hagg. — *Ibid.*, **B 29**, (1935), p. 95.
(16) Hagg et Klingstrom. — *Ibid.*, **B 22**, (1933), p. 453.
(17) Hagg et Sucksdorff. — *Ibid.*, p. 444.
(18) Michel. — *Thèse*, Paris 1937.
(19) Bénard. — *Thèse*, Paris 1939.
(20) Dunnwald et Wagner. — *Z. physikal. Chem.*, **B 22**, (1933), p. 212.
(21) Wagner et Koch. — *Ibid.*, **B 32**, (1936), p. 439.
(22) Nagel et Wagner. — *Ibid.*, **B 25**, (1934), p. 71.
(23) Tubandt, Reinhold et Neumann. — *Z. Elektrochem.*, **39**, (1933), p. 227. Wagner. — *Z. physikal. Chem.*, **B 21**, (1933), p. 25.
(24) I. Wagner. — *Loc. cit.*
II. Wagner. — *Z. physikal Chem.*, **B 32**, (1936), p. 447.
III. Wagner. — *Ibid.*, **B 40**, (1938), p. 455.
(25) Wagner. — *Trans. Far. Soc.*, **34**, (1938), p. 852.
(26) Wagner et Hammen. — *Z. physikal. Chem.*, **B 40**, (1938), p. 197.
(27) Wagner. — *Z. physikal. Chem.*, **B 32**, (1936), p. 309.
(28) Koch et Wagner. — *Ibid.*, p. 317.
(29) Fricke. — *Z. angew. Chem.*, **51**, (1938), p. 863.

CHAPITRE III

ETUDE DE LA VITESSE DE FORMATION DES FERRITES

Nous avons préparé le mélange Fe^2O^3 — MO par précipitation simultanée des deux hydroxydes d'une solution de chlorures ou de nitrates de titre connu en Fe^{+++} et en M^{++}. Après filtration et lavage, le précipité était desséché à l'étuve. Le précipité était ensuite réduit à l'état de poudre fine dans un mortier d'agate. Cette poudre fine subissait à différentes températures un recuit de durée constante pour une même composition.

La susceptibilité magnétique du mélange Fe^2O^3—MO est faible, Fe^2O^3 étant faiblement attiré dans un champ magnétique dans lequel les ferrites le sont par contre fortement. Ainsi, dans un champ compris entre 0 et 100 gauss, l'intensité d'aimantation moyenne du ferrite de cuivre, le plus fortement attiré — dans ces conditions — de la série des ferrites équimoléculaires ($\varphi = 102.10^{-2}$C.G.S.), est supérieure à celle de la magnétite ($\varphi = 80.10^{-2}$), et l'intensité d'aimantation du ferrite de plomb même, la plus faible pourtant de celles des ferrites de la série équimoléculaire, présente une valeur bien supérieure ($\varphi = 1{,}2\ 10^{-2}$ à celle qui correspond au sesquioxyde de fer rhomboédrique ($\varphi = 0{,}003.10^{-2}$) (1). La formation des ferrites lors du recuit à température élevée sera donc accompagnée d'un accroissement du coefficient d'aimantation de l'échantillon étudié, constitué à l'origine par le mélange des deux oxydes Fe^2O^3 et MO. On

(1) H. Forestier. — Thèse, Paris 1928.

pourra suivre la variation de la vitesse de formation des ferrites en mesurant l'augmentation du coefficient d'aimantation des échantillons recuits.

Ces mesures s'effectuent en plaçant une cupule en verre contenant un poids connu, toujours le même, de substance dans le champ non uniforme d'un électroaimant dont les branches horizontales font entre elles un certain angle. L'électroaimant étant excité, la cupule chargée de substance est soumise à une force f mesurée par le déplacement angulaire d'une balance de torsion. On peut alors déduire la susceptibilité χ de la formule :

$$f = m \chi H \frac{dH}{dx},$$

où m est la masse de poudre mise en œuvre, H l'intensité du champ magnétique dans la direction parallèle à la ligne des pôles, $\frac{dH}{dx}$ la dérivée du champ suivant la normale à la direction du champ.

Il est difficile de déterminer la susceptibilité en valeur absolue par suite de l'intervention du champ démagnétisant, proportionnel à l'intensité d'aimantation ; mais la force f variant toujours dans le même sens que la susceptibilité χ, il est possible de suivre par la mesure des déplacements angulaires la susceptibilité des poudres après recuit à différentes températures.

Nous avons étudié à l'aide de cette méthode la vitesse de formation des ferrites de baryum, cuivre, magnésium, nickel, plomb et strontium. Pour obtenir dès 350° des quantités de ferrite décelables par l'appareil de mesure que nous utilisions (thermomagnétomètre Forestier-Chaudron), nous avons recuit les mélanges binaires de Fe^2O^3 avec CuO, MgO ou NiO pendant 30 minutes, ceux de Fe^2O^3 et de BaO, de PbO et de SrO pendant 60 minutes, les ferrites de baryum, de plomb et de strontium ayant une susceptibilité magnétique moindre que les ferrites de cuivre, de magnésium et de nickel.

Résultats. — Les courbes de variation de l'aimantation des mélanges de Fe^2O^3 et de MO, en fonction de la température de recuit (voir fig. 7), montrent avec une netteté variant d'une part avec la nature du ferrite engendré, d'autre part avec les conditions expérimentales (lavage des précipités, champ H appli-

qué), un maximum aux environs de 675°, point de Curie du sesquioxyde de fer. Ce maximum témoigne d'une augmentation discontinue en ce point de la quantité du ferrite formé.

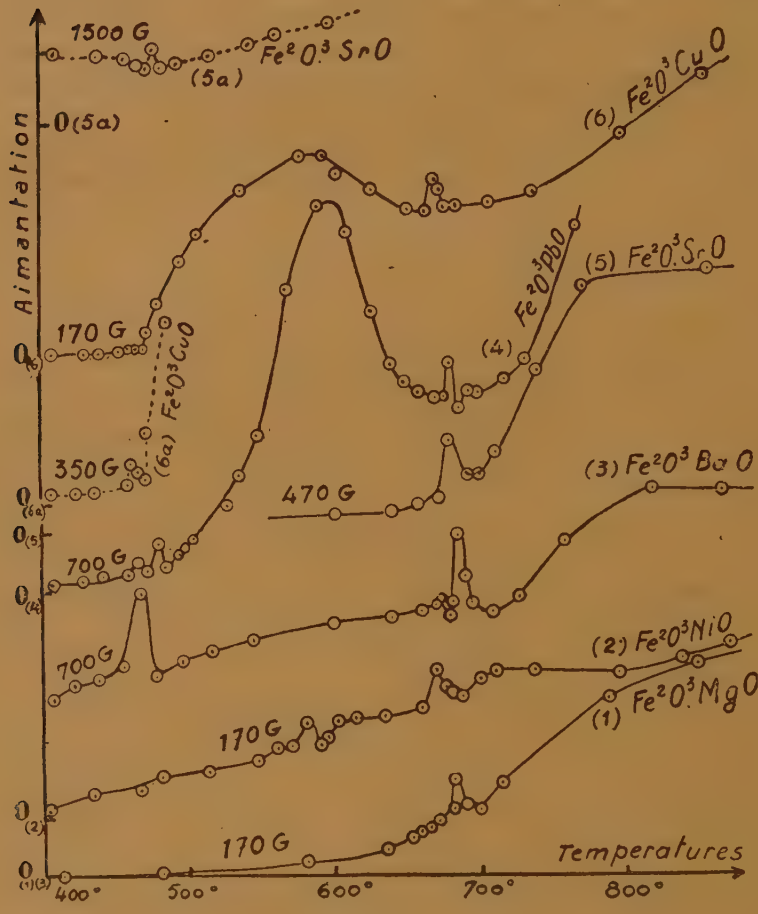


Fig. 7.

On observe sur ces mêmes courbes d'autres discontinuités à des températures variant d'une courbe à l'autre : ces températures correspondent aux points de Curie des différents ferrites formés au cours de la réaction entre Fe^2O^3 et MO. A cet égard le ferrite de magnésium fait seul exception, la réaction entre le sesquioxyde de fer et la magnésie étant trop lente à la tempé-

rature du point de Curie du ferrite de magnésium (315°) pour qu'il soit possible d'y déceler un changement discontinu de la vitesse de réaction. A partir de 700° environ, il se produit une augmentation de l'aimantation, commune à tous les ferrites, qui semble correspondre à la formation du composé cristallisé.

Un examen attentif de l'intervalle de température qui englobe le point de Curie des ferrites nous révèle une parenté d'allures remarquable entre les courbes relatives aux ferrites de plomb et de cuivre, parenté déjà signalée plus haut dans le cas du dédoublement catalytique de l'acide acétique, dont le rendement augmente brusquement aux points de Curie de ces ferrites. D'une manière analogue, l'aimantation liée à la quantité de ferrite de cuivre ou de plomb croît rapidement à partir du point de Curie du ferrite pour décroître ensuite après avoir atteint un maximum, étalé pour le ferrite de cuivre, plus marqué pour le ferrite de plomb. On s'explique difficilement, au premier abord, la possibilité de ce rapprochement entre le ferrite de plomb et le ferrite de cuivre. Que l'on considère les propriétés chimiques des oxydes de plomb ou de cuivre qui leur donnent naissance, ou leur structure qui est hexagonale pour le ferrite de plomb et cubique pour le ferrite de cuivre (1), ou enfin leur coefficient d'aimantation, élevé pour le ferrite de cuivre, très faible pour le ferrite de plomb, on n'aperçoit que des différences notables. On trouvera ci-dessous une interprétation qui aidera à la compréhension de la parenté signalée.

Les transformations magnétiques des ferrites de nickel (590°), de baryum (470°), et de strontium (480°), provoquent des variations discontinues de la vitesse de formation de ces corps sans que l'allure des courbes correspondantes soit modifiée de part et d'autre des discontinuités mises en évidence à la température du point de Curie du ferrite.

Ces faits étant établis, cherchons maintenant à les interpréter à la lumière des règles qui régissent les réactions entre solides :

Soient deux corps solides A et B qui entrent en réaction avec formation d'un composé *solide* AB. Avant d'atteindre son terme qui est le composé parfaitement cristallisé AB, la réaction passe par une succession d'états intermédiaires caractérisés

(1) H. Forestier. — *Comptes rendus*, **192**, (1931), p. 842.

par des propriétés physiques et catalytiques différentes. Hûttig et son école (1) d'une part, Jander et ses collaborateurs d'autre part (2), ont brossé avec beaucoup d'imagination un tableau assez suggestif de la genèse et de la succession de ces états qui correspondent peut-être à des minima d'énergie libre. C'est ainsi que Hûttig et ses élèves se sont aperçus qu'il suffisait de mélanger intimement à la température ordinaire deux oxydes — et même un corps inerte (CaF^2) à un oxyde (ZnO) — pour en faire baisser l'activité catalytique et en même temps le pouvoir absorbant pour certains colorants. Ces auteurs pensent que les particules de deux oxydes différents s'agrègent plus étroitement que ne le font entre elles les particules d'un seul et même oxyde. De par cet effet de « recouvrement », renforcé encore par un chauffage modéré (à 100°-300°), une partie de la surface active de chaque oxyde serait dissimulée. Lorsqu'à la suite d'un chauffage plus poussé l'amplitude des oscillations thermiques est devenue suffisamment grande pour amener les particules du corps A dans la sphère d'attraction des particules du corps B — dans la zone où se frôlent les corps A et B, — le composé AB prend naissance. Engendrées dans ces conditions, les molécules AB que Jander et Weitendorf appellent « hybrides », sont douées d'une grande réactivité naturelle favorable à la catalyse hétérogène; mais, formées à la surface de contact des deux oxydes, elles sont en nombre restreint et n'influent pas sur les propriétés dépendant de l'ensemble de la masse.

Les élévations de température détériorent les centres actifs que constituent les molécules hybrides (période de désactivation de Hûttig), mais en revanche la transformation gagne en profondeur. La température est déjà assez élevée pour qu'il se forme une mince couche continue du produit AB, intercalée entre les corps A et B qui lui donnent naissance. D'après Hûttig, l'épaisseur de la couche d'AB ne comprend encore au plus que quelques molécules situées à la surface des partenaires de la réaction, mais cette épaisseur est suffisante pour les séparer. Pour se rencontrer les particules des corps A et B sont obligées de vaincre l'obstacle que constitue la couche d'AB en diffusant à travers celle-ci.

(1) G. Huttig. — *Z. angew. Chem.*, **49**, (1936), p. 882.

(2) W. Jander et K.F. Weitendorf. — *Z. Elektrochem.*, **41**, (1935), p. 435.

L'apparition d'une couche intermédiaire du produit de la réaction marque une étape dans l'évolution du système binaire considéré : la réaction globale s'en trouve scindée en trois processus secondaires coexistants dont le plus lent impose sa vitesse au phénomène.

a) Réaction à la limite des phases A et AB ;

b) Diffusion à travers la couche du composé AB dont l'épaisseur augmente au cours de la réaction ;

c) Réaction à la limite des phases AB et B.

Cette scission en trois processus secondaires n'est pas limitée à la seule phase initiale de la réaction proprement dite : elle continue à régler la marche de celle-ci aux températures plus élevées jusqu'à ce que la réaction s'arrête par l'épuisement de ses deux partenaires ou de l'un d'eux seulement.

Entrons maintenant dans de plus amples détails sur le fonctionnement de ce mécanisme régulateur des réactions à l'état solide. Pour nous rapprocher de la réalité, nous nous limiterons à la réaction d'un oxyde du type MO (M étant un métal bivalent : Cu, Mg Pb, etc.) sur l'oxyde d'un métal trivalent, Al^2O^3, Cr^2O^3 ou Fe^2O^3, que nous désignerons par R^2O^3. Une fois la réaction entre les oxydes R^2O^3 et MO parvenue au stade caractérisé par la formation d'une couche intermédiaire du produit de la réaction il faut, pour que la réaction puisse dépasser ce stade, que les particules d'au moins une des espèces susceptibles de se déplacer, M par exemple, aient acquis une mobilité suffisante ; la formation du composé R^2O^3 MO se poursuit alors à la limite des phases R^2O^3 — R^2O^3 MO où les particules M, ayant traversé la couche de R^2O^3 MO, se heurtent à l'oxyde R^2O^3. Nous en trouvons un exemple concret dans le cas particulier de la formation du spinelle Al^2O^3ZnO à partir de l'alumine et de l'oxyde de zinc. A l'aide de méthodes optiques (mesure de l'intensité du rayonnement, analyse aux rayons X et observation microscopique en lumière polarisée) Hild (1) put conclure à la formation rapide, dès 975°, d'une mince pellicule de spinelle Al^2O^3ZnO

(1) Hild. — *Z. physikal Chem.* **A 161**, (1932), p. 305. Pour un autre exemple, voir R. Jagitsch : *Z. physikal. Chem.*, **B 36**, (1937), p. 339 : Recherches concernant la cinétique de la formation du silicate de calcium.

aux surfaces de contact entre Al^2O^3 et ZnO. Mais — et c'est là le point qui nous intéresse — la transformation de la plus grosse partie des oxydes Al^2O^3 et ZnO ne s'opérait que lentement, à des températures beaucoup plus élevées, par diffusion du ZnO à travers la couche de Al^2O^3ZnO.

Il est donc indispensable de porter le mélange des deux oxydes R^2O^3 et MO à une température qui atteigne ou dépasse celle qui correspond à la plus basse des deux températures de diffusion interne appartenant respectivement à MO et R^2O^3, celle de MO dans l'exemple choisi. A une température inférieure, le renouvellement des particules M ferait défaut et la transformation se bornerait à l'apparition, dans les couches en contact des deux oxydes, d'une mince pellicule de produit de la réaction qui se trouverait dans un état chimique plus ou moins bien défini.

Les températures où débute la diffusion interne ont été étudiées par Tammann et ses collaborateurs (1) qui les ont déterminées, pour certains oxydes, par l'arrêt d'un agitateur tournant à vitesse convenable dans la poudre dont on élèvait lentement la température. Tammann a tiré des mesures effectuées une règle empirique approximative mettant les températures absolues de diffusion interne commençante T_D en relation avec la température absolue de fusion T_F du corps en question : $T_D = C.T_F$. C est une constante pour laquelle Tammann a donné la valeur de 0,57 dans le cas des oxydes. Pour l'oxyde de plomb la température T_D observée est de 739° K = 466° + 273°, pour l'oxyde cuivrique de 839° K = 566° + 273° et pour l'oxyde de magnésium de 1566° K = 1283° C + 273°. La règle de Tammann permet d'évaluer les températures de diffusion interne commençante pour les autres oxydes qui nous intéressent : Sesquioxyde de fer, oxydes de baryum, de nickel et de strontium, qui se trouvent comprises, en degrés centigrades, entre 750° et 850°.

Il n'est donc nullement surprenant que, en recuisant le mélange Fe^2O^3 + PbO, une fois dépassée la température de diffusion interne commençante du PbO (466°C), on assiste à un accroissement très marqué de la quantité de ferrite de plomb formé à partir du point de Curie de Fe^2O^3PbO (470°). (La température du point de Curie a été déterminée ensuite

(1) G. Tammann. — *Z. anorg. allg. Chem.*, **149**, (1925), p. 21; Tammann et Sworykin, *ibid.*, **176**, (1928), p. 46.

par l'analyse thermomagnétique de l'échantillon recuit à 500°.) En effet, les particules Pb consommées par la formation du ferrite sont bientôt remplacées à l'interface Fe^2O^3 — Fe^2O^3PbO à partir de la température où les déplacements commencent à se faire aisément à l'intérieur du réseau du PbO. D'autre part il faut admettre que d'une manière générale la couche de ferrite devient, en quelque sorte, plus perméable à la diffusion de par la perte de son ferromagnétisme au point de Curie (voir l'appendice I) : une deuxième condition favorable à sa propre croissance se trouve ainsi réalisée. Quoique la température de diffusion interne commençante de l'oxyde cuivrique (566° C) et le point de Curie du ferrite de cuivre (460°) soient beaucoup plus écartés que ne l'est de la température où débute la diffusion interne dans l'oxyde de plomb (466°) le point de Curie du ferrite correspondant, on retrouve pour le mélange Fe^2O^3 + CuO l'accroissement, à partir du point de Curie du ferrite de cuivre, de la quantité de ferrite formé ; cet accroissement est moins rapide que celui qui correspond au mélange Fe^2O^3 + PbO. Il est très intéressant de souligner que H. Kittel (1) a mesuré le dégagement de l'émanation incluse dans le sesquioxyde de fer calciné, mélangé dans des proportions équimoléculaires à l'oxyde cuivrique, et qu'il a constaté un accroissement brusque de ce dégagement aux environs de 450° C.

Notre manière de voir a été confirmée expérimentalement dans une des conséquences qu'elle entraîne : Jagitsch et Maschin (2) ont constaté que, lors de la formation, entre 600° et 850°, du ferrite de cuivre, c'est l'oxyde cuivrique qui réagit *sur* le sesquioxyde de fer. L'inverse, c'est-à-dire la réaction du sesquioxyde de fer sur l'oxyde cuivrique, doit être exclue d'après les auteurs. Si l'on tient compte, d'une part des résultats d'Hedvall (3) interprétés par Hüttig (4), selon lesquels c'est l'oxyde, recevant dans son sein son partenaire, qui subit une altération rendue manifeste par un accroissement de sa réactivité et, d'autre part, des particularités de la méthode de mesure par dégagement d'émanation, on s'aperçoit que les constatations précitées de Kittel corroborent celles de Jagitsch et Maschin. En effet, l'émanation dégagée par le mélange Fe^2O^3+CuO

(1) K. Hittel. — *Z. physikal. Chem.*, **A 178**, (1936), p. 81.

(2) Jagitsch und Maschin. — *Monatsch. f. Chem.*, **68**, (1936), p. 101.

(3) Hedvall, Hedin et Ljungkvist. — *Z. Elektrochem.*, **40**, (1934), p. 300.

(4) G. Huttig. — *Z. angew. Chem.*, **49**,(1936), p. 887.

provient du sesquioxyde de fer auquel elle avait été incorporée initialement et son départ accéléré, dès 450° environ, peut être mis en relation, conformément aux données générales concernant la méthode à l'émanation (1), avec la pénétration, dans le réseau du sesquioxyde de fer, de l'oxyde cuivrique qui est mélangé avec lui.

Il en va tout autrement de la réaction entre Fe^2O^3 et BaO, oxydes difficilement fusibles, doués par conséquent d'une température élevée de diffusion interne ; nous avons eu l'occasion de le noter plus haut. En effet, la courbe de vitesse de formation du ferrite de baryum présente la même allure avant et après la variation discontinue au point de Curie du ferrite, car des deux facteurs qui, favorisant la formation du ferrite, se conjuguaient au voisinage du point de Curie du ferrite de plomb et de cuivre, il ne subsiste au point de Curie du ferrite de baryum que celui qui est lié à la perte du ferromagnétisme. L'autre, le renouvellement des particules par diffusion à l'intérieur du réseau de l'un au moins des corps réagissants, fait défaut, et de ce fait l'accroissement de la vitesse de réaction ne persiste pas au-delà du point de Curie. Il en est de même pour les ferrites de strontium et de nickel dont les constituants primitifs (Fe^2O^3 et SrO d'une part, et NiO d'autre part) possèdent une température de fusion et partant de début de diffusion interne élevée.

On voit donc très bien que la formation des ferrites est favorisée par leurs transformations magnétiques, mais la vitesse de cette formation ne continue de s'accroître au-delà de la température du point de Curie du ferrite que lorsque cette dernière est voisine de la température de diffusion interne commençante de l'un des oxydes constituants.

Une conclusion analogue peut être tirée des résultats des expériences effectuées dans la région des températures supérieures à 675° (point de Curie du sesquioxyde de fer). A partir de cette température, et plus exactement à partir de 700° environ, l'aimantation des échantillons composés du mélange $Fe^2O^3 + MO$ augmente après recuit, le système Fe^2O^3/NiO excepté. Cette propriété que présentent presque toutes les réactions de formation des ferrites faisant l'objet de cette étude peut et doit être attribuée au constituant commun à tous les mélanges binaires d'oxydes générateurs de ferrites : c'est le

(1) Zimens. — *Z. physikal. Chem.* A **191**, (1942), p. 95.

sesquioxyde de fer. La diffusion interne devrait, d'après la règle de Tammann, débuter dans cet oxyde vers 775° $(1562° + 273) \times 0{,}57 = 1046°K$. On obtient toutefois une valeur plus faible si l'on tient compte de l'abaissement de la constante de Tammann à mesure que s'élève la température de fusion de l'oxyde en question. Graue et Koch (1), en effet, ont observé une accélération rapide, à partir de 620° environ, de la perte de l'émanation incluse dans le sesquioxyde de fer recuit et ils attribuent cette accélération au commencement de la diffusion interne dans l'oxyde précité. Quoiqu'elle soit susceptible de varier avec les conditions expérimentales (en particulier selon la vitesse de chauffe), on adoptera néanmoins comme plus exacte, au lieu de celle que fournit la règle de Tammann, cette valeur approximative de 620°.

La présence d'un deuxième oxyde à côté du sesquioxyde de fer se manifeste d'après les mêmes auteurs par un décalage important de la température à laquelle le dégagement d'émanation devient plus intense. Ainsi, l'addition de 10% d'alumine au sesquioxyde de fer a pour effet de relever de 200° — soit de porter à 820° — la température où s'accroît brusquement la perte d'émanation. Pour le mélange $Fe^2O^3 + ZnO$, cette température est de 100° plus élevée (720°) que pour Fe^2O^3 pur (2). Cette dernière donnée, relative à un mélange qui engendre un ferrite, mérite d'être retenue ; elle concorde, dans la limite des approximations faites, avec la température de 700° à laquelle la réaction entre Fe^2O^3 et MO devient plus vive dans les mélanges binaires étudiés par nous.

Hüttig (3) remarque également que le début de la cristallisation de quelques ferrites, décelé par l'apparition du ferromagnétisme dans les mélanges recuits, primitivement constitués par le sesquioxyde de fer et l'un des corps suivants : carbonates de baryum et de strontium (fournissant l'oxyde correspondant par dissociation), oxydes de calcium, de cuivre et de magnésium, se place entre 575° et 675°. Ces mélanges ont été préparés par broyage prolongé des deux constituants primitifs ; pour un mélange donné, un seul échantillon, toujours le même, était soumis à des recuits de six heures à des températures croissant d'expérience en expérience. Ce sont là des conditions très

(1) Graue et Koch. — *Ber.* **73**, (1940), p. 984.
(2) H. Kittel. — *Loc. cit.*
(3) G. Hüttig. — *Z. Elektrochem*, **41**, (1935), p. 527.

différentes de celles que nous avons réalisées. La température à laquelle apparaît le ferromagnétisme dans le mélange $F^2O^3 + CdO$ et $Fe^2O^3 + PbO$ est voisine, d'après Hüttig (1), de 750°. L'auteur est conduit par cette concordance entre les températures de début de la cristallisation des ferrites de baryum, calcium, magnésium et strontium d'une part, et de la diffusion interne du sesquioxyde de fer d'autre part, à admettre que le deuxième phénomène est responsable au premier chef de la formation de ces ferrites. Cette hypothèse serait valable même lorsqu'interviennent des oxydes comme celui de plomb ou celui de cuivre, dans lesquels la diffusion interne commence à une température assez basse ; le début de la transformation vraiment profonde dépendrait là encore du début de la diffusion interne dans le sesquioxyde de fer. Il est bien probable que le recuit prolongé utilisé par Hüttig et ses collaborateurs estompait l'effet net d'augmentation durable de la vitesse de réaction lors de la perte du ferromagnétisme subie par les ferrites de cuivre et de plomb ; ces corps sont engendrés par le sesquioxyde de fer et un oxyde dont la diffusion interne débute à une température voisine ou moyennement éloignée du point de Curie du ferrite correspondant.

Outre la liaison ainsi établie entre la formation des ferrites et la diffusion interne des oxydes qui leur donnent naissance, on peut tirer des résultats expérimentaux que nous avons obtenus des renseignements intéressants sur la nature du processus secondaire dont la vitesse détermine celle de la réaction globale, dans le cas particulier qui nous occupe, dans la région de température où se trouvent les points de Curie. En effet, il faut que la vitesse du phénomène secondaire le plus lent — ou l'un des deux plus lents — subisse une variation discontinue au point de Curie de l'oxyde ferromagnétique pour que la vitesse de la réaction globale accuse la discontinuité que nous mesurons. On ne saurait être plus affirmatif que si l'on excluait la possibilité de vitesses sensiblement égales pour deux processus secondaires. Or, Fischbeck (2) a remarqué que les courbes traduisant la variation, en fonction de la température, de la vitesse de diffusion et de la vitesse d'une réaction interphases, pouvaient se couper à une certaine température.

(1) G. Hüttig, *Z. Elektrochem*, **41**, (1935), p. 527.

(2) Fischbeck, Neundeubel et Salzer. — *Z. Elektrochem.*, **40**, (1934), p. 517.

Cette vue théorique a été illustrée expérimentalement lors des recherches de Reinhold et Seidel (1) sur la corrosion de l'argent par des agents de sulfuration tels que les vapeurs de soufre, l'hydrogène sulfuré et le soufre liquide En étudiant la vitesse de l'attaque de l'argent par le soufre liquide, les auteurs ont constaté qu'il existe, pour cette réaction et aux températures moyennes, une zone de transition où la vitesse de diffusion à travers le sulfure d'argent formé et la vitesse de la réaction à la limite Ag^2S/S_{gazeux} deviennent du même ordre de grandeur.

Si donc la vitesse de la réaction entre le sesquioxyde de fer et l'oxyde MO est modifiée au point de Curie du premier (675°), c'est que la réaction à la limite Fe^2O^3/Fe^2O^3MO — le seul des trois processus secondaires dans lequel intervienne Fe^2O^3 — est très probablement le plus lent des processus secondaires dans la région des températures qui avoisinent 675°.

Les résultats exposés prouvent que la perte du ferromagnétisme au point de Curie exerce une influence certaine sur la vitesse de formation des ferrites, réaction dans l'état solide mettant en jeu des oxydes ferromagnétiques.

Afin de vérifier ce fait nouveau dans des conditions différentes, nous nous sommes adressé à une réaction entre solide et gaz.

(1) Reinhold et Seidel. — *Z. Elektrochem.*, **41**, (1935), p. 499.

CHAPITRE IV

OXYDATION DE LA MAGNETITE

A la suite de notre travail sur la formation des ferrites, réaction entre solides, nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier une réaction entre gaz et solide, telle que l'oxydation de la magnétite par l'oxygène :

$$2\,Fe^3O^4 + 1/2\,O^2 = 3\,Fe^2O^3 \quad (1)$$

On détermine la vitesse de cette oxydation en mesurant la diminution du coefficient d'aimantation du produit oxydé, la susceptibilité magnétique du sesquioxyde de fer formé étant considérablement plus faible que celle de la magnétite.

Nous avons utilisé pour nos expériences entre 400° et 900° une magnétite naturelle de provenance suédoise. Cette magnétite, finement pulvérisée (en grains de diamètre inférieur à 50 μ), était placée dans une nacelle de porcelaine et celle-ci introduite dans un tube en porcelaine également. Ce tube de réaction, chauffé au moyen d'un four électrique, était parcouru à débit constant par un courant gazeux renfermant une proportion connue d'oxygène dilué dans de l'azote. La mesure des températures s'effectuait à l'aide d'un couple Pt-Pt Rh, dont la soudure chaude plongeait dans la substance. Sur cette magnétite naturelle nous avons entrepris une étude systématique de la vitesse d'oxydation isotherme en fonction du temps de recuit, en commençant par une durée d'une minute. Pour les expériences de 1, 2 et 4 minutes, il était opportun d'utiliser de

petites nacelles de métal (aluminium aux températures inférieures à 650°, nickel aux températures plus élevées), réservant pour les expériences de plus longue durée l'emploi des nacelles en porcelaine qui ne s'échauffent qu'assez lentement. La nacelle métallique était portée préalablement à la température voulue, puis rapidement introduite dans le four après avoir reçu la substance. Dans les expériences d'une minute la température voulue était atteinte au sein de la substance en 20 à 25 secondes.

Les résultats ainsi obtenus sont rassemblés dans la fig. 8. Ils montrent que, aux températures inférieures à 600° environ, l'oxydation, très rapide au début, est pratiquement arrêtée au bout d'une minute. Lorsque la durée du recuit atteint 30 minutes environ, la réaction recommence lentement. On peut admettre que ce léger accroissement de la vitesse d'oxydation est dû à l'apparition de fissures dans la couche protectrice formée par le sesquioxyde de fer.

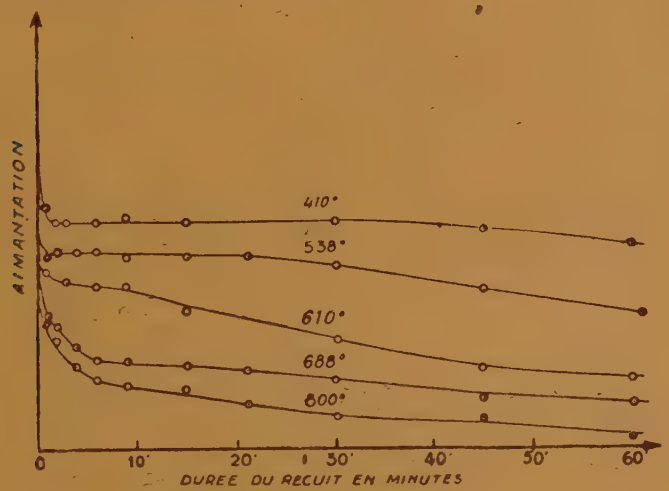


Fig. 8.

Il ressort de toutes ces courbes d'oxydation isotherme en fonction du temps que la formation d'une première couche de sesquioxyde de fer est assez rapide à des températures supérieures à 400°. Au-dessous de 600° environ, cette couche protège efficacement la magnétite sous-jacente contre une attaque ultérieure. On peut s'en rendre compte en comparant les expériences effectuées à 410° et à 538° : que la durée d'une

expérience soit d'une minute ou de quinze minutes, les quantités de magnétite transformées restent pratiquement égales. Le sesquioxyde de fer que renferment les échantillons oxydés pendant 15 (ou même 24) minutes à des températures inférieures à 600° provient donc d'une réaction initiale de très courte durée qui ne peut être que l'action directe de l'oxygène sur la magnétite. C'est la vitesse de cette dernière réaction que l'on détermine pour toute durée d'expérience inférieure à 24 minutes.

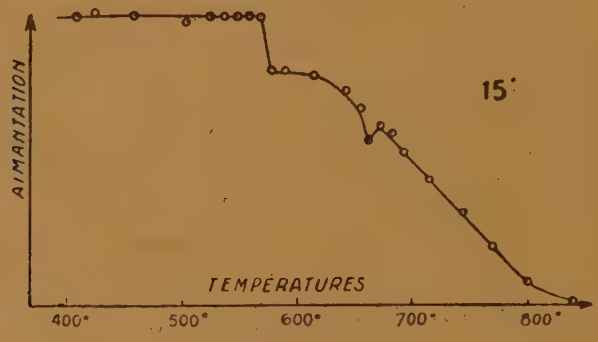


Fig. 9.

Le point de Curie de la magnétite devra donc provoquer un accroissement discontinu de la vitesse de l'oxydation initiale où la réactivité de la magnétite entre en jeu directement, et on observe effectivement sur les courbes de vitesse d'oxydation en fonction de la température (fig. 9) une augmentation discontinue, à 570° (point de Curie de la magnétite), de la quantité de magnétite oxydée en 15 minutes. Les courbes d'oxydation isotherme relatives aux températures de 688° et 800° montrent que l'aimantation des poudres portées à ces températures diminue d'une manière continue en fonction du temps de recuit et que, par conséquent, la transformation de la magnétite se poursuit même après la fin de la période initiale d'oxydation rapide. Mais l'oxydation de la magnétite ne peut progresser que par suite de la diffusion à travers la couche superficielle de sesquioxyde de fer qui empêche l'action directe de l'oxygène de se manifester au-delà d'un temps très court.

D'autre part la diffusion dans la couche de sesquioxyde de fer qui s'interpose entre la magnétite et l'atmosphère oxydante ne joue, à 538°, qu'un rôle très réduit. La vitesse de cette dif-

fusion doit, pour pouvoir contribuer à l'oxydation de la magnétite dès 610° et dans une mesure plus large aux températures de 688° et de 800°, s'accroître lorsque la température s'élève. Cette exigence se trouve en bon accord avec la règle générale selon laquelle la vitesse de diffusion croît en fonction de la température.

L'influence de la perte de ferromagnétisme sur la vitesse des réactions où interviennent les ferrites, la magnétite et le sesquioxyde de fer, établie précédemment, nous conduit à supposer que la vitesse de diffusion à travers la couche de sesquioxyde de fer recouvrant la magnétite oxydée éprouve à son tour une variation discontinue au point de Curie de Fe^2O^3 (675°). Cette supposition se trouve étayée par l'expérience : la courbe de vitesse d'oxydation en fonction de la température montre bien une anomalie à 675°, moins accusée que celle de 570°. D'ailleurs, les anomalies à 675° et à 570° ne sauraient être d'égale importance. Vers 570°, la seule action directe de l'oxygène sur la magnétite, dont la vitesse subit l'influence de la transformation magnétique, produit la totalité du sesquioxyde de fer formé en 15 (ou même 24) minutes. Par contre, à 675°, la diffusion à travers la couche de sesquioxyde de fer, dont la vitesse varie d'une manière discontinue au point de Curie de Fe^2O^3 (675°), n'est que l'un des deux processus d'oxydation qui interviennent à cette température (l'autre étant l'action directe de l'oxygène sur la magnétite qu'on retrouve à toutes les températures).

Il convient de noter enfin l'influence de la grosseur des grains sur l'oxydation de la magnétite naturelle. Ainsi, par exemple, la magnétite passée à travers le tamis de 300 est complètement transformée dans une atmosphère contenant 1,4% d'oxygène au bout de 15 minutes à 860°, tandis qu'un échantillon formé de grains ayant traversé un tamis de 50, placé dans la même atmosphère, à 1000°, est loin d'être complètement oxydé dans le même temps. On comprend alors pourquoi l'oxydation complète de la magnétite utilisée par E. Greulich (1) a exigé, à 1100° un séjour de 24 heures à l'air. (A 1000°, après 100 heures, 95,6% seulement de la magnétite naturelle était oxydée).

(1) *Z. anorg. allg. Chem.*, **159** (1926), p. 65.

APPENDICE I

On sait que la conductibilité ionique K augmente avec la température suivant une loi exponentielle (1) :

$$[1] \qquad K = Ae^{-\frac{(E_{f/2}+U)}{RT}}$$

dans laquelle A est une constante, E_f l'énergie de désordre que possède un ion interstitiel. Le transport des charges électriques est assuré surtout par le déplacement des ions interstitiels ou des ions voisins de lacunes réticulaires, mouvement entravé par la barrière de potentiel U. Selon les estimations de Jost ([2]), la valeur de A devrait être comprise entre 10 et 100 Ohm^{-1} cm^{-1}. En réalité les mesures expérimentales sont souvent représentées par des équations dans lesquelles figurent des valeurs de A beaucoup plus élevées, incompatibles avec toute hypothèse raisonnable.

Pour lever cette difficulté, Jost ([3]) imagina d'identifier la différence A_1, entre la valeur trouvée et la valeur admise par le calcul pour A, au terme correctif qui rend compte de la variation en fonction de la température de l'énergie d'activation $E_{f/2} + U$. En effet, les grandeurs E_f et U sont proportionnelles à l'inverse de la distance réticulaire qui augmente avec la température. E est une fonction de $1/r$, tandis que U est représenté en première approximation, d'après Jost, ([3]) par l'énergie de répulsion de Born, énergie exprimée par C/r^n. Dans cette expression C est une constante, r désigne la distance réticulaire et n un exposant susceptible de varier avec le cristal considéré ; sa valeur moyenne est de 10. Devant la variation de r^{-n} en fonction de la température, celle de r^{-1} est négligeable

et Jost se contente de dériver U par rapport à la température pour calculer la différence A_I.

Jost et Nehlep (4) ont justifié expérimentalement ce procédé. En effet, si la chaleur dilate le réseau, la pression extérieure le comprime. De la même manière que la conductibilité ionique peut augmenter avec la température du seul fait de la dilatation thermique — l'existence d'un terme correctif égal à la différence A_I en témoignerait, — elle doit diminuer sous l'action d'une forte pression extérieure. Le calcul montre (4) que l'effet exercé par la pression dépend également de la valeur de A_I. Les expériences effectuées sur la conductibilité électrique du bromure et du chlorure d'argent comprimés légitimèrent les hypothèses faites par Jost. Nous en retiendrons celle qui concerne le terme correctif de l'équation de la conductibilité ionique.

La variation du logarithme de ce terme correctif, identique à la différence A_I, en fonction de la température est égal :

$$[2] \quad d\ln A_I \overset{\sim}{=} -\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) dT \overset{\sim}{=} -\frac{\partial\left(\frac{c}{r^n}\right)}{\partial T} dT =$$

$$+ n\frac{c}{r^n}\frac{1}{r}\frac{\partial r}{\partial T} dT = n\,U\beta\,dT$$

β représente le coefficient de dilatation $\frac{1}{r}\frac{\partial r}{\partial T}$. Nous retrouvons ainsi le coefficient de dilatation $\frac{1}{r}\frac{\partial r}{\partial T}$ dont nous connaissons la variation discontinue au point de Curie. Il résulte des équations [1] et [2] que, par l'intermédiaire du terme correctif, l'anomalie de dilatation au point de Curie se répercutera sur la conductibilité ionique des oxydes ferromagnétiques. Or d'après les théories de Wagner (voir « Quelques considérations générales sur les réactions chimiques entre solides ») que l'expérience a pleinement justifiées jusqu'à présent, la couche de combinaison solide intermédiaire, couche de spinelle séparant les deux oxydes qui l'ont engendré ou couche d'oxyde écartant l'oxygène du métal attaqué, est traversée au cours de la réaction par un courant de matière sous forme d'ions.

Sans entrer dans des détails, il est évident que la résistance opposée par la couche de combinaison solide intermédiaire au transport de matière par les ions ou l'inverse de cette résistance,

c'est-à-dire la conductibilité électrique de cette couche, doit influencer directement la vitesse de la réaction procédant par diffusion. Tout facteur susceptible de modifier la conductibilité électrique de la couche intermédiaire agira donc sur la vitesse de la réaction dont celle-ci est le siège. Puisque les grandeurs qui constituent l'énergie d'activation selon l'équation [1] sont des fonctions de la distance réticulaire, l'anomalie de dilatation au point de Curie devient l'un des facteurs responsables de la discontinuité que présente en ce point la vitesse des réactions mettant en jeu des oxydes ferromagnétiques.

Nous remarquerons enfin que le coefficient de dilatation intervient d'une façon très générale dans le calcul des variations en fonction de la température, des énergies, fonctions de $1/r^x$ très fréquentes en physique cristalline.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Jost. — *J. Chem. Phys.*, **1**, (1933), p. 466.
(2) Jost. — *Z. physikal. Chem.* **B 16**, (1932), p. 129.
(3) Jost. — *Ibid.* **A 169**, (1934), p. 129.
(4) Jost et Nehlep. — *Ibid.*, **B 34**, (1936), p. 348.

APPENDICE II

Depuis la publication des résultats de nos recherches sur l'effet magnétocatalytique, de nombreux documents sont venus s'ajouter au dossier : Aoyama, Matsuzawa et Takahashi (1) ont trouvé que la vitesse d'hydrogénation de l'éthylène au contact d'un alliage coulé renfermant 75% de nickel pour 25% de cuivre passait par un maximum aigu à la température à laquelle la courbe d'aimantation commence à s'infléchir (132°). Le rendement de la catalyse augmente ensuite jusqu'à 200°, température voisine du point de Curie (205°), pour décroître lentement dans la suite. Le Clerc (2) a constaté que la température optimum de la synthèse des hydrocarbures selon le procédé Fischer-Tropsch coïncidait exactement avec le point de Curie du sesquioxyde de fer *cubique* qu'il utilisait comme catalyseur. La même synthèse s'effectue au contact du nickel cubique ferromagnétique, tandis que la variété hexagonale, non ferromagnétique ne montre aucune aptitude pour la catalyse de cette transformation (3). Par contre Olmer (4), tirant une conclusion hâtive de l'étude des catalyseurs de la décomposition de l'oxyde de carbone, croit s'être assuré de la non existence d'une relation entre le ferromagnétisme et les propriétés catalytiques. L'auteur part de la constatation que, parmi les quatorze catalyseurs métalliques étudiés par lui, ce sont précisément les trois métaux ferromagnétiques, fer, cobalt et nickel, qui seuls entretiennent la décomposition de l'oxyde de carbone et il en vient à se demander si la propriété ferromagnétique comporte la faculté de catalyser cette décomposition. L'oxyde de carbone ne subissant aucune transformation chimique au contact du carbure, du borure ou de l'antimoniure de manganèse ferromagnétiques, l'auteur en déduit qu'il « paraît certain que le ferromagnétisme n'a aucun rapport avec la

propriété catalytique étudiée ». Il était logiquement évident a priori que, si les métaux catalyseurs de la réaction de décomposition sont ferromagnétiques, *toutes* les substances ferromagnétiques ne devaient pas nécessairement jouir d'aptitudes catalytiques analogues. La preuve en a été faite par l'auteur dans les expériences que nous venons de citer, mais elle n'autorise pas la conclusion qu'il en tire. En effet celle-ci, dans la forme qu'elle revêt, tranche la question de la relation entre le ferromagnétisme et les aptitudes catalytiques des trois métaux, fer, cobalt et nickel dans le cas étudié ou de la simple coïncidence des deux propriétés en faveur de la coïncidence. Or aucune justification, ni expérimentale, ni théorique, n'en a été avancée. Cette conclusion est d'autant moins fondée que, semblant infirmer l'existence de la discontinuité au point de Curie de la vitesse des réactions catalysées par des corps ferro-magnétiques, elle contredit une constatation expérimentale propre de l'auteur qui la précède immédiatement : « ... On sait que le nickel perd son ferromagnétisme vers 350°. Or, écrit l'auteur, *c'est précisément à partir de cette température qu'il catalyse le plus énergiquement la décomposition de l'oxyde de carbone* ». Ce résultat intéressant qui rappelle le véritable démarrage de la décomposition de l'acide acétique que nous avons observé au point de Curie du ferrite de cuivre vient encore renforcer l'ensemble des faits positifs prouvant l'existence de la discontinuité, au point de Curie, de l'activité catalytique des corps ferromagnétiques et elle constitue la vérification d'un travail antérieur d'Hedvall et Sandford (8). Ces auteurs ont constaté que la vitesse de la réaction $2\,CO = CO^2 + C$, catalysée par le nickel, pratiquement constante au-dessous du point de Curie du métal (le rendement est égal à 10%), augmente rapidement à cette température et, ensuite, plus régulièrement aux températures élevées (à 410°, le rendement est de 35%).

G. Kohn (5) a constaté que l'énergie d'activation requise par la scission de l'acide formique au contact du nickel est plus grande au-dessus du point de Curie du métal catalyseur qu'en-dessous de ce point. En dépit de cette circonstance défavorable, cette scission catalytique s'opère plus rapidement au contact du nickel paramagnétique, aux températures plus élevées, qu'au contact du même corps à l'état ferromagnétique, aux températures inférieures au point de Curie. Hedvall (6) en déduit qu'une plus grande partie de la surface métallique devient active au point de vue catalytique lorsque les aimants élémen-

taires se trouvent dans l'état de désordre qui résulte de la condition du corps paramagnétique. Hedvall discerne un rapport entre ces faits et les expériences de Rienäcker (7) qui montrent que la catalyse effectuée par certains alliages demande une énergie d'activation bien plus faible lorsque ces alliages acquièrent une structure réticulaire ordonnée (superstructure).

BIBLIOGRAPHIE

(1) Aoyama, Matsuzawa et Takahashi. — *Scient. Pap.*, **34**, (1938), p. 957.

(2) Le Clerc. — *Comptes rendus*, **207**, (1938), p. 1099.

(3) Le Clerc et Lefebvre. — *Ibid.*, **208**, (1939), p. 1650.

(4) Olmer. — *Thèse*, Strasbourg, 1941 (imprimée à Lyon).

(5) G. Kohn. — *Svensk Kem. Tid.*, **52**, (1940), p. 49. *Chem. Abstr.*, **34**, (1940), p. 4331.

(6) Hedvall. — *Scient. Pap.*, **37** (1940), p. 435.

(7) Rienacker. — *Z. anorg. allg. Chem.*, **227**, (1936), p. 353 et **242**, (1939), p. 302.

(8) Hedvall et Sandford. — *Z. physikal. Chem.* **B 29**, (1935), p. 455.

CONCLUSIONS

Nos recherches nous ont permis d'établir avec certitude l'influence que la perte du ferromagnétisme exerce sur l'activité catalytique des corps ferromagnétiques au point de Curie. Utilisant des oxydes ferromagnétiques comme catalyseurs, nous avons montré que, d'une part, la quantité de bioxyde de carbone réduit par l'hydrogène au contact de la magnétite, des ferrites de baryum, de nickel et de strontium et, d'autre part, la proportion d'acide acétique dédoublé par les ferrites de baryum, de cuivre, de magnésium, de plomb et de strontium, variait de manière discontinue au point de Curie de l'oxyde utilisé. Les ferrites subissaient au cours de ces expériences une réduction progressive en magnétite dont le point de Curie ne manquait pas de provoquer l'apparition, sur les courbes de rendement, d'une nouvelle discontinuité, à 570°. La destruction complète du ferrite entraînait la disparition de l'anomalie que présentaient au point de Curie du ferrite les courbes relatives aux catalyseurs neufs. La concordance entre la nature des phases ferromagnétiques se succédant au sein du catalyseur et la disposition, sur les courbes de rendement, des discontinuités de l'activité catalytique, a été confirmée par l'analyse thermomagnétique ; la vérification expérimentale de cette concordance apporte une nouvelle preuve d'existence de la relation entre la transformation magnétique au point de Curie et l'activité des catalyseurs ferromagnétiques.

Nous avons invoqué pour expliquer l'essor soudain de l'activité catalytique du ferrite de cuivre au point de Curie l'intervention, dans le dédoublement catalytique de l'acide acétique, d'un acétate de cuivre, composé intermédiaire dont la vitesse de formation subirait une variation discontinue au point de Curie du ferrite. L'influence ainsi entrevue de la perte du ferro-

magnétisme au point de Curie sur la réactivité chimique des oxydes ferromagnétiques méritait une investigation approfondie. Nous avons pu établir cette influence, fait important et entièrement nouveau, par nos expériences portant sur la formation des ferrites et sur l'oxydation de la magnétite.

Lorsqu'on prépare les ferrites par l'union du sesquioxyde de fer à un oxyde du type MO, les courbes qui rendent compte de la vitesse de leur formation présentent à leurs points de Curie une discontinuité sous la forme tantôt d'un maximum d'amplitude variable (systèmes Fe^2O^3 —BaO, Fe^2O^3 — NiO et Fe^2O^3 — SrO), tantôt d'un accroissement s'étendant sur plus de 50° immédiatement au-dessus de la température du point de Curie du ferrite (systèmes Fe^2O^3 — CuO et Fe^2O^3 — PbO). L'anomalie relative aux ferrites de cuivre et de plomb affecte un type spécial en raison des températures auxquelles commence dans le sein des oxydes de cuivre et de plomb la diffusion interne qui préside à la formation des ferrites, températures relativement basses et voisines des points de Curie des ferrites correspondants. Au point de Curie du sesquioxyde de fer (675°), on relève également une discontinuité pour tous les systèmes étudiés.

Le mécanisme des réactions entre solides fait également comprendre que la montée, à partir de 700° environ, des courbes d'aimantation, en fonction de la température de recuit, des mélanges d'oxydes étudiés se rattache au début de la diffusion interne dans le sesquioxyde de fer.

Outre ces réactions qui s'effectuent entre solides nous avons suivi, comme exemple de réaction entre solide et gaz, l'oxydation de la magnétite naturelle successivement à durées égales en fonction de la température et à température constante en fonction du temps. Cette oxydation est nettement favorisée par le point de transformation magnétique de Fe^3O^4, à 570°. Au point de Curie du sesquioxyde de fer, produit de la réaction, apparaît également une anomalie de la vitesse de réaction.

Les courbes isothermes d'oxydation en fonction du temps témoignent de l'ampleur que revêt, dès 400°, l'oxydation rapide initiale de la magnétite naturelle qui s'arrête par suite de la formation d'une couche protectrice de Fe^2O^3. La réaction continue aux températures plus élevées au-delà d'environ 600°, grâce à la diffusion qui s'opère à travers la couche superficielle de sesquioxyde de fer. La discontinuité observée à 570° (point

de Curie de Fe^3O^4) reconnaît pour cause l'action directe initiale de l'oxygène sur la magnétite, tandis que l'anomalie relevée au point de Curie de Fe^2O^3 (675°) est due à la diffusion à travers la mince couche externe de ce dernier.

Dans l'ensemble, nous avons montré que la perte du ferromagnétisme au point de Curie retentit sur l'activité chimique des corps qui la subissent.

SECONDE THESE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

SUR LE NICKEL HEXAGONAL

VU ET APPROUVÉ :

Clermont-Ferrand, le 28 janvier 1943.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. DANJON.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Clermont-Ferrand, le 29 janvier 1943.

Le Recteur de l'Académie,

Président du Conseil de l'Université,

A. TERRACHER.